

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

***Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corantes
Têxteis Catiônicos***

Ana Cláudia Ueda

Florianópolis
Fevereiro/2006

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

***Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corantes
Têxteis Catiônicos***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Ana Cláudia Ueda

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Co-orientadora: Profa. Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Florianópolis
Fevereiro/2006

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças quando mais precisei.

Aos meus pais, Clara e Mauro, e aos meus irmãos, Simone e Marcelo, pelo apoio incondicional, pelo incentivo e pelos muitos conselhos em todas as horas.

Ao Robert, pelo amor, paciência, carinho e compreensão.

Ao Prof. e amigo Hioka, pela sempre pronta ajuda, pelas idéias e pelos ensinamentos no laboratório e na vida.

À Profª Terezinha Aparecida Guedes, pela grande ajuda e pelos conhecimentos a mim passados.

Ao Prof. Antonio Augusto e à Profª Selene, pela orientação e apoio a este trabalho.

Aos amigos Eliane, Fabiane, Heloisa, Kátia, Lorena, Alexandre, Jucélio, André, Davi, Samir e Felipe, pelas horas de diversão, inspiração e trabalho originadas no laboratório.

Aos amigos Rafael, Eliane, Simone, André, Lílían, Augusto e Vagner, que me receberam de braços abertos e me ajudaram sempre que precisei.

Aos amigos Marcela, Gustavo, Paula, Daniela, Fernanda, Silvana, Gisanara e Marcelo, pelas muitas experiências compartilhadas no mestrado.

Ao secretário da Pós-Graduação, Edevilson Silva, por ser sempre solícito e dedicado ao seu trabalho.

Aos grandes amigos de sempre, que embora não citados nominalmente, sempre estiveram por perto demonstrando seu carinho e compreensão.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A FINEP/Fundo Verde Amarelo/Projeto PROTEXTIL pelo financiamento do projeto juntamente com as empresas HERING, KARSTEN e MARISOL.

*“Jamais te desesperes,
mesmo perante as mais sombrias aflições de sua vida,
pois das nuvens mais negras cai água límpida e fecunda.”*

(Provérbio chinês)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 A Indústria Têxtil	3
2.1.1 O Processo Produtivo	3
2.2 A importância da água e o seu reuso	8
2.3 Corantes	10
2.4 Técnicas de Tratamento de Efluentes.....	15
2.5 Os Surfactantes e a Formação de Micelas	17
2.6 Extração Líquido-Líquido por meio de Micelas Reversas	22
CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS	24
3.1 Material.....	24
3.2 Métodos	26
3.2.1 Ensaios Preliminares	26
3.2.2 Ensaios do Planejamento Experimental Fatorial	27
3.2.2.1 Planejamento Experimental Fatorial	27
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Resultados dos Ensaios Preliminares	33
4.2 Resultados obtidos para o corante CI Basic Yellow 28	38
4.3 Resultados obtidos para o corante CI Basic Blue 41	45
4.4 Resultados obtidos para o corante CI Basic Red 46	50
4.5 Análise Geral dos Resultados	58
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	62
REFERÊNCIAS	63
ANEXOS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.1.1 – Classificação das fibras têxteis e exemplos.	4
Figura 2.5.1 – Tipos de micelas e microemulsões: [A] Micela Reversa, [B] Microemulsão Água em Óleo, [C] Micela Normal, [D] Microemulsão Óleo em Água.	20
Figura 2.5.2 – Tipos de estruturas das micelas.....	20
Figura 3.1.1 – Estruturas moleculares dos corantes utilizados.....	25
Figura 3.1.2 – Esquema do equipamento experimental.....	25
Figura 4.1.1 – Monitoramento da absorbância da fase aquosa com o tempo para o corante CI Basic Yellow 28 ($\lambda = 440\text{nm}$).....	34
Figura 4.1.2 – Monitoramento da absorbância da fase orgânica (diluição 1:100) com o tempo para o corante CI Basic Blue 41 ($\lambda = 600\text{nm}$).....	35
Figura 4.1.3 – Monitoramento da absorbância da fase aquosa com o tempo para o corante CI Basic Red 46 ($\lambda = 530\text{nm}$).....	36
Figura 4.2.1 – Escores normais para os resíduos dos experimentos de porcentagem de remoção do corante CI Basic Yellow 28.....	41
Figura 4.2.2 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção de corante CI Basic Yellow 28 em função da concentração de corante e da porcentagem de fase orgânica.....	42
Figura 4.2.3 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção de corante CI Basic Yellow 28 em função da concentração de SDS e da porcentagem de fase orgânica.....	42
Figura 4.2.4 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção de corante CI Basic Yellow 28 em função da concentração de corante e da concentração de SDS.....	43
Figura 4.3.1 – Escores normais para os resíduos dos experimentos de porcentagem de remoção do corante CI Basic Blue 41.....	48
Figura 4.3.2 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção do corante CI Basic Blue 41 em função da concentração de SDS e da porcentagem de fase orgânica.....	48
Figura 4.4.1 – Escores normais para os resíduos dos experimentos de porcentagem de remoção do corante CI Basic Red 46.....	53

Figura 4.4.2 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção do corante CI Basic Red 46 em função da temperatura e da porcentagem de fase orgânica.	53
Figura 4.4.3 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção do corante CI Basic Red 46 em função da temperatura e da concentração de corante.	54
Figura 4.4.4 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção do corante CI Basic Red 46 em função da temperatura e da concentração de SDS.	54
Figura 4.4.5 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção do corante CI Basic Red 46 em função da porcentagem de fase orgânica e da concentração de corante.	55
Figura 4.4.6 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção do corante CI Basic Red 46 em função da porcentagem de fase orgânica e da concentração de SDS.	55
Figura 4.4.7 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção do corante CI Basic Red 46 em função da concentração de corante e da concentração de SDS.	56
Figura 4.5.1 – Perfis de remoção de corante com relação à variação da porcentagem de fase orgânica.	59
Figura 4.5.2 – Perfis de remoção de corante com relação à variação da concentração de SDS.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.1.1 – Consumo médio de água segundo o tipo de fibra e o tipo de acondicionamento empregado.	7
Tabela 2.3.1 – Empresas produtoras de corantes e pigmentos no Brasil.....	13
Tabela 2.3.2 – Produção e utilização dos principais tipos de corantes têxteis no Brasil.	14
Tabela 2.5.1 – Principais grupos de surfactantes de origem natural e sintética.	19
Tabela 3.1.1 – Lista dos Reagentes utilizados.....	24
Tabela 3.1.2 – Lista dos Equipamentos utilizados.	24
Tabela 3.2.1.1 – Condições do ensaio de determinação do tempo de agitação para cada corante.	26
Tabela 3.2.2.1 – Variáveis estudadas no Planejamento Fatorial e seus níveis.....	29
Tabela 3.2.2.2 – Planejamento Fatorial Completo com Ponto Central.	30
Tabela 4.1.1 – Resultados obtidos para o monitoramento do tempo necessário para se atingir o equilíbrio do sistema para o corante CI Basic Yellow 28 a partir da leitura da fase aquosa a temperatura ambiente.	33
Tabela 4.1.2 – Resultados obtidos para o monitoramento do tempo de equilíbrio do sistema para o corante CI Basic Blue 41, analisados sobre a fase orgânica (dilução 1:100) a temperatura ambiente.	35
Tabela 4.1.3 – Resultados obtidos para o monitoramento do tempo de equilíbrio do sistema para o corante CI Basic Red 46 analisados pela fase aquosa a temperatura ambiente.	36
Tabela 4.2.1 – Resultados obtidos para os experimentos do Planejamento Fatorial Completo para o corante CI Basic Yellow 28.	38
Tabela 4.2.2 – Resultados obtidos para os experimentos no Ponto Central para o corante CI Basic Yellow 28.	39
Tabela 4.2.3 – Coeficientes de Regressão para Porcentagem de Remoção do corante CI Basic Yellow 28.	39
Tabela 4.2.4 –Análise de Variância para a Porcentagem de Remoção do corante CI Basic Yellow 28.	41

Tabela 4.2.5 – Dados comparativos das médias de Porcentagem de Remoção para os efeitos não significativos – temperatura e efeito de sal – para o corante CI Basic Yellow 28.	44
Tabela 4.3.1 – Resultados obtidos para os experimentos do Planejamento Fatorial Completo para o corante CI Basic Blue 41.	45
Tabela 4.3.2 – Resultados obtidos para os experimentos no Ponto Central para o corante CI Basic Blue 41.....	46
Tabela 4.3.3 – Coeficientes de Regressão para Porcentagem de Remoção do corante CI Basic Blue 41.....	46
Tabela 4.3.4 – Análise de Variância para a Porcentagem de Remoção do corante CI Basic Blue 41.....	47
Tabela 4.3.5 – Dados comparativos das médias de Porcentagem de Remoção para os efeitos não significativos – temperatura, concentração de corante e efeito de sal – para o corante CI Basic Blue 41.	49
Tabela 4.4.1 – Resultados obtidos para os experimentos do Planejamento Fatorial Completo para o corante CI Basic Red 46.	50
Tabela 4.4.2 – Resultados obtidos para os experimentos no Ponto Central para o corante CI Basic Red 46.....	51
Tabela 4.4.3 – Coeficientes de Regressão para Porcentagem de Remoção do corante CI Basic Red 46.....	51
Tabela 4.4.4 – Análise de Variância para a Porcentagem de Remoção do corante CI Basic Red 46.....	52
Tabela 4.4.5 – Dados comparativos das médias de Porcentagem de Remoção para o efeito não significativo – efeito de sal – para o corante CI Basic Red 46.	56
Tabela 4.5.1 – Condições utilizadas para o cálculo da Porcentagem de Remoção para os corantes CI Basic Yellow 28, CI Basic Blue 41 e CI Basic Red 46.....	59
Tabela 4.5.2 – Condições utilizadas para o cálculo da Porcentagem de Remoção para os corantes CI Basic Yellow 28, CI Basic Blue 41 e CI Basic Red 46.....	60

RESUMO

A remoção de corantes de águas residuárias têxteis tem sido um assunto de grande interesse nas últimas décadas. Hoje em dia, este tema tem tido destaque principalmente devido às novas normas ambientais à cobrança pela utilização da água. Os corantes têxteis modernos possuem alto grau de estabilidade química e fotocatalítica, de forma a manter sua cor por mais tempo. Devido à característica recalcitrante dos corantes, uma combinação de tratamentos é necessária para a purificação do efluente. Os mais estudados são tratamentos por: membranas, adsorção, oxidação avançada e físico-químicos, como coagulação/floculação e microemulsões.

Os surfactantes são moléculas compostas por uma parte hidrofílica, denominada cabeça e uma cadeia linear carbônica apolar (hidrofóbica), denominada cauda. As micelas são agregados de monômeros de surfactantes, são estáveis termodinamicamente, isotrópicas e de baixa viscosidade. No caso das micelas reversas, sua formação se dá em solventes orgânicos contendo ínfimas quantidades de água, na qual a cabeça (polar) fica voltada para o pequeno “poço aquoso” em seu interior e a cauda (apolar) fica voltada para fora, na fase orgânica, “protegendo” a parte hidrofílica.

No presente trabalho foi investigada a aplicação de micelas reversas na remoção de corantes têxteis catiônicos, através da variação das concentrações de corante e de surfactante, da temperatura, do efeito de sal e do volume de fase orgânica no sistema. Este método permite, além da remoção do corante, o seu posterior reaproveitamento através da recuperação da fase orgânica, bem como a reutilização da própria fase orgânica. Foi estudada a remoção dos corantes catiônicos (CI Basic Blue 41, CI Basic Red 46 e CI Basic Yellow 28) com o surfactante aniônico (Dodecil sulfato de sódio ou Lauril Sulfato de Sódio – SDS). Como solvente orgânico foi utilizado o Álcool Isoamílico e o sal foi o Cloreto de Potássio. A concentração de corante presente na fase aquosa foi determinada através de análise espectrofotométrica e os resultados foram expressos pela porcentagem de remoção do corante da fase aquosa. Os resultados obtidos experimentalmente foram analisados estatisticamente através do Método da Superfície de Resposta.

Os ensaios experimentais forneceram resultados de remoção máxima superiores a 99% para os três corantes. A análise estatística dos resultados experimentais forneceu

como principais fatores significativos a porcentagem de fase orgânica presente no sistema e a concentração de surfactante. Esta análise também forneceu um modelo estatístico-matemático que representa o processo, cujos coeficientes de determinação foram de 85, 70 e 87% para os corantes CI Basic Yellow 28, CI Basic Blue 41 e CI Basic Red 46, respectivamente.

ABSTRACT

The removal of dyes of textile wastewater is a subject of great interest in the last decades. In the present days, it has been brought on surface due to its new laws and the charge for its use. The modern textile dyes have a high level of chemical and photocatalytic stability, which maintain its color for a much longer time. Due to its recalcitrant characteristic, it is necessary a combination of different types of treatment to remove those dyes. The most employed and studied methods are: membrane filtration, adsorption processes, advanced oxidation processes, and physico-chemical processes, such as coagulation/flocculation and micro-emulsions.

Surfactants are molecules that have a hydrophilic region, called head and a carbonic chain (hydrophobic), called tail. Micelles are formed by aggregated monomers of surfactant, which are thermodynamically stable, isotropic and show low viscosity. In the case of reverse micelles, their formation occur in organic liquids with a small quantity of water, in which the polar head is turned to the interior of the micelle in contact with a water micropool and the tail is outside, in the organic phase, “protecting” the hydrophilic region.

The present work investigated the use of reverse micelles on the removal of textile cationic dyes, studying the variation of dye and surfactant concentrations, temperature, effect of salt and volume of the organic phase present in the system. This method allows, beyond the dye removal, its recovery and also the reuse of the organic phase. It was studied the removal of cationic dyes (CI Basic Blue 41, CI Basic Red 46 and CI Basic Yellow 28) using an anionic surfactant (Sodium Dodecyl Sulfate - SDS). The organic phase used was Isoamyl Alcohol and the salt was Potassium Chloride. The dye still present on the aqueous phase was determined by spectrophotometric method and the result was expressed as percentage of removal of dye from the aqueous phase. The Response Surface Method was used to analyze statically the results

The experiments gave results for removal of dye above 99% for the three dyes used. The statistical analysis indicated as significant parameters of the process the percentage of organic phase present in the system and the surfactant concentration. This analysis also gave a statistic-mathematic model that describes the process, with

determination coefficients equal to 85, 70 and 87% for CI Basic Yellow 28, CI Basic Blue 41 and CI Basic Red 46, respectively.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural indispensável à vida. Embora se pensasse que ela era um recurso inesgotável e capaz de se regenerar para sempre, em função da degradação ambiental e da poluição dos mananciais, a água potável vem se tornando escassa. Desta forma, hoje em dia, ela figura entre os bens mais caros e preciosos para a sobrevivência humana.

Alguns fatores como: o crescimento acelerado da população, a forte urbanização das cidades, o grande desenvolvimento industrial e a expansão das áreas agrícolas, contribuíram para a poluição das reservas de águas disponíveis, comprometendo-as total ou parcialmente (MACHADO 2003).

Assim, estas reservas devem ser protegidas e deve-se fazer um planejamento do uso deste recurso adequado à região a qual ele atende, pois a água pode ter várias finalidades, como: abastecimento doméstico, navegação, industrial, agropecuária, lazer.

A primeira forma de controle de poluição dos recursos hídricos no meio industrial foi através dos tratamentos “fim de tubo” (*“end of pipe”*). No entanto, hoje em dia, somente esta abordagem não é suficiente, devendo-se pensar também na redução de geração de efluentes na fonte, tratamento de algumas correntes durante o processo e reuso da água. Além disso, o efluente final é uma mistura muito complexa e difícil de ser tratada.

O setor têxtil é de grande importância no Brasil, sendo o sétimo parque industrial do mundo e um dos que mais utiliza água: cerca de 150 litros por quilo de tecido produzido (ABIT 2005). Neste setor, destaca-se o Estado de Santa Catarina – um dos maiores produtores do Brasil –, cujas indústrias visam à minimização de custos, tanto na captação quanto no tratamento de efluentes, e a diminuição da geração de efluentes, reduzindo o impacto ambiental.

O reuso direto de efluentes gerados nas etapas do processo têxtil é muito limitado, pois existem diversos contaminantes e em concentrações muito variadas, que dependem do tipo de preparação e de tingimento. Além disso, os corantes modernos possuem grande estabilidade química e fotolítica, de forma a manter sua estrutura e cor, se tornando cada vez mais recalcitrantes e de difícil tratamento.

Algumas técnicas de tratamento de efluentes tradicionais, como: adsorção em carvão ativado, coagulação e floculação, ainda são muito utilizadas. Na indústria têxtil o principal método utilizado é o de lodos ativados. No entanto, esta técnica é eficiente para a redução de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), mas nem tanto para a remoção de cor das correntes aquosas.

Assim, o presente trabalho propõe uma nova metodologia para o tratamento de efluentes da indústria têxtil, por meio da utilização de micelas reversas para a remoção de corantes de correntes aquosas, através do estudo do efeito de alguns parâmetros, como: temperatura, porcentagem de fase orgânica presente no sistema, concentração de corante, concentração de surfactante e presença de sal.

A utilização de surfactantes aniônicos ou catiônicos em fase oleosa (orgânica) em contato com a fase aquosa contendo corante forma micelas reversas, encerrando em seu interior – através de ligações químicas – as moléculas de corante, excluindo-as da água, promovendo assim a remoção da cor.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A Indústria Têxtil

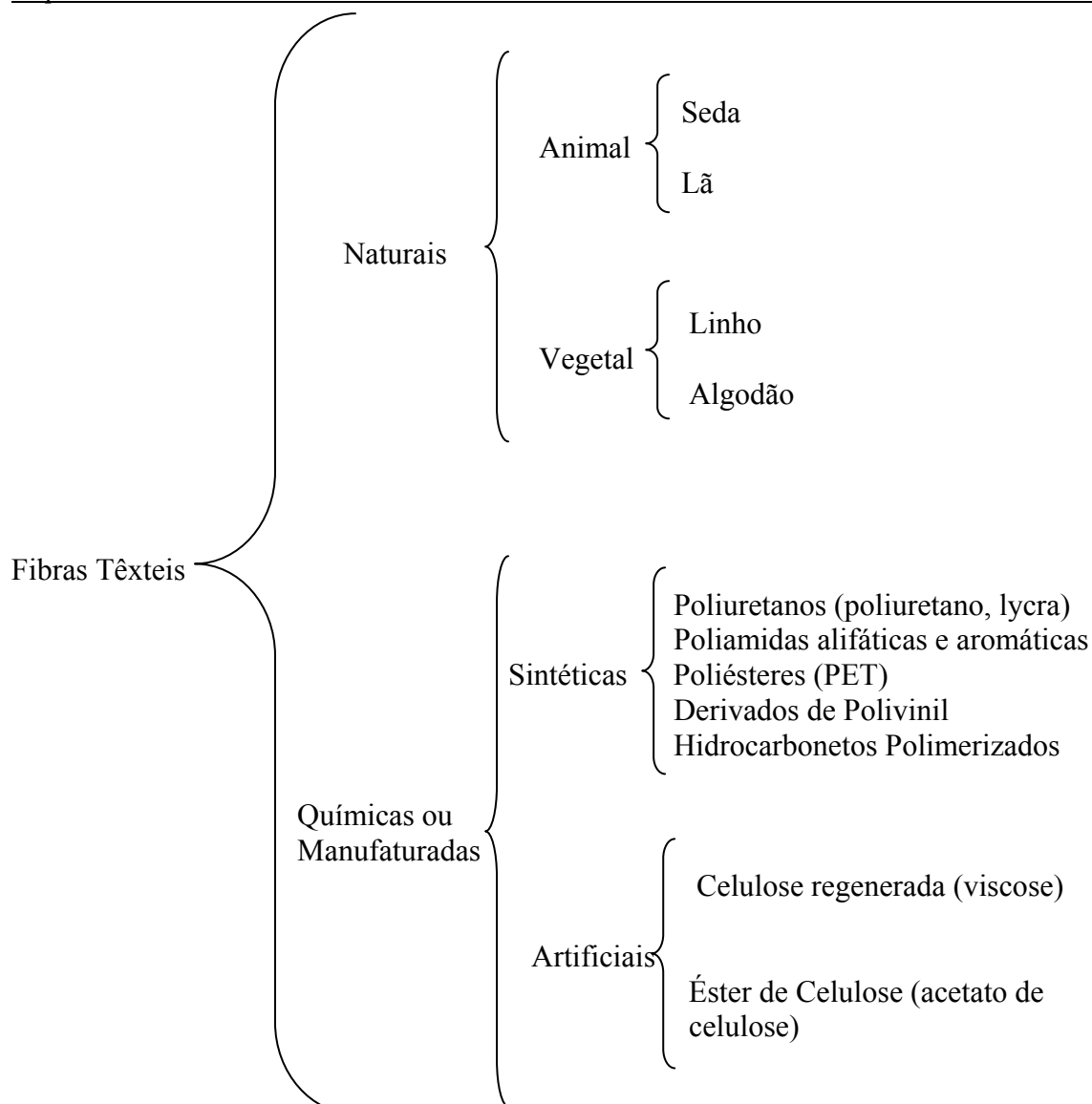
O setor têxtil representa um dos mais antigos do país e do mundo, sendo um dos precursores no período da Revolução Industrial ocorrida no período de 1780 a 1840. Até 1950 este setor não apresentou grande evolução, do ponto de vista tecnológico. Mas após esta década, com a incorporação de outras áreas, como a química, mudanças significativas ocorreram, tanto no âmbito produtivo como comercial. Isso foi devido principalmente a fatores, como: o acirramento da concorrência, a incorporação de novos métodos (*just-in-time*) e novas tecnologias (microeletrônica) no processo produtivo, o desenvolvimento de novos produtos (fibras sintéticas) e a segmentação de cadeia (migração para países com custos de produção mais baixos) (FINEP 2005).

No país, a Indústria Têxtil teve importante papel no desenvolvimento da política industrial nacional, pois foi através dela que o Brasil iniciou seu processo de industrialização, sendo hoje, as empresas do ramo têxtil, em sua maioria, de pequeno e médio porte. No entanto, 80 a 90% do faturamento e da produção do setor correspondem à atividade de grandes indústrias. A região sudeste é destaque neste setor, seguida pelas regiões sul e nordeste (LEÃO *et al.* 2002).

2.1.1 O Processo Produtivo

O processo produtivo da cadeia têxtil se inicia com a matéria-prima: as fibras vão para a fiação, seguem depois para a tecelagem e, por fim, para o acabamento.

As fibras têxteis podem ser de origem natural (animal ou vegetal) ou manufaturada (sintéticas). O algodão e a lã destacam-se como fibras de origem natural, sendo o algodão uma matéria-prima básica de grande importância, devido às suas características de absorção de água, conforto e seu preço acessível. Entre as fibras manufaturadas destacam-se a viscose e o acetato de celulose, produzidos a partir de celulose regenerada, e o poliéster e a poliamida, que são totalmente sintéticas. Na Figura 2.1.1.1 é apresentada a classificação das fibras têxteis e são mostrados alguns exemplos.



Fonte: (LEÃO *et al.* 2002)

Figura 2.1.1.1 – Classificação das fibras têxteis e exemplos.

Segundo Leão *et al.* (2002), a partir das fibras seguem-se as seguintes etapas:

- Fiação

As fibras naturais devem passar por um processo de limpeza e por uma sequência de operações de estiramento e paralelização das fibras, para a formação correta dos fios. As fibras sintéticas e artificiais também são fiadas em processos semelhantes aos das fibras naturais. A principal diferença entre elas está no comprimento da fibra. As naturais possuem fibras de comprimento mais ou menos uniforme e curto. Já os fios sintéticos são formados pelo corte de filamentos contínuos, tendo geralmente de 4 a 15 cm.

- Tecelagem

Os tecidos são classificados em planos ou malhas (tubulares ou planas) dependendo da forma de entrelaçamento dos fios que compõem o tecido. Os tecidos planos são produzidos em teares e os fios formam ângulos ortogonais entre si. Já na tecelagem de malhas, o tecido é formado pelo entrelaçamento de um ou mais conjuntos de fios através de um conjunto de laçadas, nas quais os fios não formam ângulos ortogonais entre si.

- Acabamento

Os processos de acabamento podem ser classificados em beneficiamento a seco e a úmido, podendo ser contínuos ou descontínuos. O acabamento é dividido em 3 etapas, que serão discutidas em detalhes a seguir.

Beneficiamento Primário

Esta etapa inclui os processos de mercerização, purga e alvejamento. Os tecidos passam por tratamentos para eliminar óleos, ceras, pigmentos e sujeiras em geral adquiridas durante a fiação e a tecelagem.

- Mercerização

A mercerização consiste no tratamento das fibras com solução de hidróxido de sódio concentrada, a frio, que é aplicada aos fios ou tecidos de algodão sob tensão. A solução alcalina é removida por lavagens e neutralizada com ácido acético ou clorídrico, que também é removido por enxágües.

Este tratamento proporciona ao material celulósico um brilho acentuado, maior afinidade aos corantes, toque mais macio, maior resistência mecânica, maior absorção e encolhimento.

- Purga

Na purga, o objetivo é retirar impurezas naturais do tecido ou fio. Os tecidos sintéticos são submetidos a uma purga leve, apenas para a retirada de gomas.

A remoção das impurezas ocorre a quente e inclui a adição de diversos produtos químicos, como álcalis, surfactantes e agentes auxiliares (umectantes, complexantes, dispersantes).

Este processo torna a fibra mais absorvente, promovendo uma melhor eficácia dos tratamentos subsequentes, como alvejamento e tingimento.

- Alvejamento

O alvejamento é um processo químico que elimina a cor indesejável de fibras, fios ou tecidos. Atualmente, o produto mais utilizado neste processo é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Beneficiamento Secundário

Nesta fase, é feito o tingimento dos tecidos, que pode ocorrer por três métodos, de acordo com o tipo de introdução do corante na fibra:

- tingimento por exaustão: o corante dissolvido se difunde para o interior das fibras (contínuo ou em batelada);
- tingimento com pigmentos: o corante insolúvel se deposita sobre a fibra e se fixa através de um ligante;
- tingimento com géis: o corante é incorporado durante a produção das fibras sintéticas.

Beneficiamento Terciário

Nesta etapa final do acabamento, os tecidos são submetidos a uma série de processos visando conferir aspecto que atenda aos desejos do consumidor, além de promover diversos tipos de resistência ao uso. Dessa forma, são conferidas algumas características como: largura regular, medida requerida pelo comprador, toque e estabilidade dimensional. Também é importante o aspecto visual, como: acabamento final, brilho, relevo e transparência – características que são conferidas nesta fase do processo.

O acabamento final pode ocorrer de duas formas:

- acabamento mecânico: são os processos como a chamuscagem, ciré, lixagem, felpagem, decatissagem, foulonagem, sanforização, etc.;
- acabamento químico: compreende processos de amaciamento, adição de produtos que conferem ao tecido repelência à água e outros capazes de evitar rugas.

Como a maioria das etapas do processo de fabricação ocorre em meio aquoso, a indústria têxtil torna-se uma das maiores consumidoras de água industrial. Este consumo ainda varia de acordo com o tipo de fibra a ser produzida e com o tipo de acondicionamento utilizado, como pode ser observado na Tabela 2.1.1.1.

Tabela 2.1.1.1 – Consumo médio de água segundo o tipo de fibra e o tipo de acondicionamento empregado.

Segundo o tipo de fibra	Consumo médio de água (L/kg de material)
Algodão	50-120
Lã	75-250
Fibras sintéticas	10-100
Segundo o tipo de acondicionamento	
Novelo	100-200
Tecido	80-120
Tecido estampado	0-400

Fonte: (Estrucplan 2005).

2.2 A importância da água e o seu reuso

A água é uma substância amplamente encontrada na natureza e a sua qualidade é dada em termos de suas características físicas, químicas e biológicas. No entanto, o conceito de pureza depende, além destas características, do seu uso.

O Brasil detém uma das maiores reservas de água do mundo – 15% da água doce superficial disponível no planeta (CAMPANILI 2005), mas devemos ter em mente que este recurso está sendo mal utilizado e políticas de minimização e reuso de águas residuárias, principalmente industriais, devem ser implantadas e seguidas.

Na indústria, a água é utilizada principalmente para três finalidades: incorporação em produtos específicos, atuação como fluido térmico (aquecimento ou resfriamento) e eliminação de componentes indesejáveis (PUIGJANER *et al.* 2000).

Divididos sob os aspectos físico, químico e biológico, são determinados alguns parâmetros que indicam a sua qualidade e que constituem impurezas quando alcançam índices superiores a valores determinados, dependendo do seu uso, como estabelecido na Resolução nº 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) do dia 18 de junho de 1986.

Como já citado, a indústria têxtil utiliza um volume muito grande de água em seus processos de beneficiamento. O controle de seu uso deve ser praticado, pois significa não só a redução de poluição, mas também economia da própria água e de energia.

Nos anos 70, as fábricas de beneficiamento têxtil utilizavam cerca de 100 L de água para cada quilo de tecido trabalhado (MARTINS 1997). Hoje em dia, este número aumentou para 117 L (MELO 2005). Além disso, a legislação ambiental é restritiva, e aliada a elevados custos de tratamento e disposição final de poluentes industriais, e ainda considerando o desperdício que significa um resíduo não aproveitado no final do processo, torna-se iminente a necessidade de adaptação das indústrias com medidas preventivas para minimizar a geração de efluentes aquosos.

As soluções puramente remediadoras aplicadas no final da linha de produção, como estações de tratamento de efluentes e equipamentos de controle de emissões atmosféricas, anteriormente utilizadas estão cedendo espaço para medidas preventivas e de minimização de resíduos. Seguindo um planejamento adequado do processo

produtivo, a indústria consegue uma geração controlada de resíduos (redução da quantidade de efluente e/ou da sua carga poluidora), menos desperdício de insumos e menor consumo de água e energia, sendo que estes benefícios se refletem na redução do custo do produto.

A minimização de insumos químicos tem como principais objetivos: a redução do volume, da toxicidade e da carga poluidora dos efluentes aquosos gerados num determinado processo. Assim, este conceito baseia-se em ações que levem à redução ou eliminação dos poluentes em sua fonte de geração, por meio de modificações nos processos produtivos – equipamentos, tecnologias, substituição de insumos, manutenção periódica, treinamento, etc. Desta forma, três procedimentos podem ser destacados para que a minimização de poluentes seja alcançada:

- redução na fonte;
- reciclagem e reuso;
- tratamento.

Atualmente, o reuso de efluentes industriais constitui um mercado potencial para a água recuperada, já que esta é ideal para as indústrias que não necessitam de água potável em seus processos. O uso industrial de águas recuperadas ocorre principalmente em torres de resfriamento, no próprio processo produtivo e na lavagem de gases, sendo a sua utilização para resfriamento a atividade predominante, correspondendo a 90% do volume total de reuso industrial. A exemplo de algumas indústrias alemãs, a adoção de um tratamento físico-químico eficiente pode levar à reutilização dos efluentes nas próprias indústrias, o que resulta num círculo fechado, aumentando a economia no processo (MARTINS 1997).

2.3 Corantes

Há mais de 20 mil anos, o homem utiliza as cores. O primeiro corante de que se tem conhecimento foi o Negro-de-Fumo (*Carbon Black*). Por volta de 3.000 a.C., surgiram alguns corantes inorgânicos sintéticos, como o Azul Egípcio. Os caçadores do Período Glacial utilizavam fuligem e ocre para pintar as paredes das cavernas. Com o tempo, muitos corantes naturais foram sendo descobertos. As capas dos centuriões romanos eram tingidas de vermelho a partir de um corante obtido de um molusco chamado *Murex*, um caramujo marinho. Outro corante muito utilizado era o índigo, conhecido desde os egípcios até os bretões, era extraído da planta *Isatis tinctoria*.

O primeiro corante orgânico sintético foi o Mauve, obtido em 1856, por William H. Perkin, através da oxidação da fenilamina (anilina) com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

No fim do século XIX, foram estabelecidas fábricas de corantes sintéticos na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, fornecendo o insumo para as indústrias de tecidos, couro e papel. Já mais recentemente, nos anos de 1994 e 1995, grandes corporações migraram para países asiáticos, como China, Índia e Indonésia, implantando unidades próprias ou em parcerias com fabricantes locais (ABIQUIM 2005).

Os corantes utilizados atualmente são compostos orgânicos sintéticos que se fixam, no caso, à fibra têxtil e devido ao seu grupo cromóforo conferem coloração à fibra. Eles se ligam por adsorção, solução, retenção mecânica, ligações iônicas ou covalentes.

Atualmente, as correntes de efluentes que contêm corantes são um dos maiores problemas de despejos industriais tóxicos. Diversos tipos de corantes são utilizados nos mais variados processos industriais, como: têxtil, papel e celulose, tintas, etc. Estes efluentes são altamente coloridos e causam poluição das águas (PURKAIT *et al.* 2004). Além disso, um levantamento de dados realizado pela *Textile World Atlanta* mostrou que os corantes são substâncias carcinogênicas, sendo que o risco de contaminação existe para os trabalhadores que os utilizam indiretamente, principalmente no manuseio de corantes a base de benzidrina. Desta forma, algumas medidas de prevenção devem ser tomadas, como: limpeza, roupas protetoras, equipamento de proteção individual,

lavatórios separados, chuveiros, etc. Além disso, o acompanhamento médico é indispensável, incluindo exames periódicos de urina e de nível de exposição (MARTINS 1997).

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), existem diversos tipos de corantes, que podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou com a forma com que ele é fixado à fibra. A seguir são detalhadas algumas características dos principais tipos de corante utilizados industrialmente, de acordo com o modo pelo qual eles são fixados.

- **Reativos**

Entre as diferentes classes de corantes, a classe dos corantes reativos é a mais usada, pois são compostos coloridos que têm alta solubilidade em água e possuem grupos reativos adequados, capazes de formar ligações covalentes entre o corante e a fibra, que leva à alta estabilidade química e fotolítica (DANTAS *et al.* 2004).

Estes corantes são compostos que possuem um grupo eletrofílico (reativo) que forma ligações covalentes com diversos grupos presentes nas fibras, que confere a estes corantes uma maior estabilidade quando comparada a outros tipos de corantes. Os principais tipos de corantes reativos possuem como grupos cromóforos funções azo e antraquinona e como grupos reativos os grupos clorotriazinila e sulfatoeilsulfonila.

- **Diretos**

Esta classe de corante compreende compostos solúveis em água e que se ligam às fibras de celulose através de ligações de van der Waals. A fixação do corante é aumentada por alguns fatores, como: uso de eletrólitos, planaridade da estrutura molecular do corante ou dupla ligação conjugada, que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe é constituída principalmente de corantes que contêm mais de um grupo azo em sua estrutura (diazó, triazo, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos.

- **Azóicos**

São compostos coloridos, insolúveis em água e que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse método a fibra é impregnada com um composto solúvel em água (agente de acoplamento – geralmente um naftol), que apresenta alta afinidade por celulose. Com a adição de um sal de diazônio (RN_2^+) ocorre uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra, que produz um corante insolúvel em água. Desta forma, obtém-se um tingimento com alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade.

- **Ácidos**

Este tipo de corante compreende um grande grupo de compostos aniônicos, que contêm de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos tornam o corante solúvel em água e são de grande importância para aplicação do mesmo em fibras protéicas e em fibras de poliamida sintética. Estes corantes caracterizam-se por possuir estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, fornecendo uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

- **A cuba**

Os corantes a cuba constituem uma importante classe baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Este tipo de corante é muito utilizado no tingimento de algodão, mas como apresenta excelentes propriedades de fixação tem sido usado para outros materiais. Entretanto, como a produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo de produção desta classe de corantes tem sido bastante elevado.

- **Enxofre**

É uma classe de corantes que após a aplicação apresenta compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, que são altamente insolúveis em água. Geralmente são utilizados no tingimento de fibras celulósicas conferindo cores: preto, verde oliva, azul marinho, marrom, e apresentam boa fixação. No entanto, apresentam resíduos altamente tóxicos, que se torna uma restrição para o seu uso.

- **Dispersos**

Constituem uma classe de corantes insolúveis em água aplicados a fibras celulósicas e outras fibras hidrofóbicas através de uma suspensão. Geralmente o processo ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias, que estabilizam a suspensão do corante facilitando o seu contato com a fibra. Este tipo de corante é muito utilizado no tingimento de fibras sintéticas, como: acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

- **Pré-Metalizados**

São utilizados principalmente para fibras protéicas e poliamida. Os corantes se caracterizam pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Entretanto, apresenta uma desvantagem, que é a presença de altas concentrações de metal (cromo) nos efluentes líquidos.

▪ Branqueadores ópticos

São utilizados para reduzir a aparência amarelada das fibras têxteis. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos, que emitem luz por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultravioleta.

A produção de corantes no Brasil ainda é muito restrita, pois é ainda regida por características como:

- acentuada competitividade;
- grande dependência de matérias-primas (derivados de benzeno, naftaleno, tolueno, etc.) e tecnologias importadas.

A Tabela 2.3.1 ilustra as principais empresas produtoras de corantes no Brasil.

Tabela 2.3.1 – Empresas produtoras de corantes e pigmentos no Brasil.

Empresa	Tipo de Produto
Bann	Corante à cuba.
Basf	Corantes ácidos, básicos, diretos, dispersos, reativos, à cuba, solventes, pré-metalizados e pigmentos orgânicos.
Bayer	Corantes ácidos, diretos e pré-metalizados.
Brancotex	Corantes ácidos.
Chimical	Corantes ácidos, básicos, diretos e pré-metalizados.
Ciba	Corantes ácidos, básicos, diretos, dispersos, reativos e pré-metalizados.
Clariant	Corantes ácidos, básicos, diretos, dispersos, mordentes, reativos, sulfurosos, à cuba e pré-metalizados.
Dystar	Corantes ácidos, azóicos, dispersos e reativos.
Enia	Corantes ácidos, azóicos, diretos, dispersos, reativos, sulfurosos, à cuba, solventes e pré-metalizados.

Fonte: (GUARATINI e ZANONI 2000).

A tabela mostra que a demanda interna por corantes ácidos corresponde à cerca de 8% da demanda mundial e a demanda de corantes reativos responde por cerca de 4% do consumo mundial resultantes da grande produção de couros e de algodão no país, respectivamente. Devido às suas características climáticas, o Brasil tem 70% de sua indústria têxtil baseada em algodão. Os demais corantes representam um consumo per capita de apenas 110 g por ano (GUARATINI e ZANONI 2000).

Tabela 2.3.2 – Produção e utilização dos principais tipos de corantes têxteis no Brasil.

			Quantidade (toneladas)				
Tipos de Corantes		Principal uso do Corante	1992	1993	1994	1995	1996
Ácidos	Produção	1	3489	4425	4339	4011	4506
	Vendas internas		3168	3707	3585	3375	3877
	Vendas externas		442	840	902	1167	1129
Azóicos	Produção	2	116	171	128	108	180
	Vendas internas		117	159	133	107	134
	Vendas externas		0	0	0	28	46
Básicos	Produção	3	394	582	411	315	326
	Vendas internas		458	562	512	355	333
	Vendas externas		81	57	67	216	188
Diretos	Produção	4	1510	1544	1432	1323	1038
	Vendas internas		1510	1510	1397	1137	1292
	Vendas externas		36	36	51	56	88
Dispersos	Produção	5	691	763	821	1057	758
	Vendas internas		637	747	771	690	795
	Vendas externas		86	20	35	352	276
Reativos	Produção	6	2755	3363	3095	2790	4133
	Vendas internas		2551	2918	3058	2473	2882
	Vendas externas		350	525	252	257	1964
Sulfurosos	Produção	7	2755	3363	3095	2790	4133
	Vendas internas		1457	1104	1120	715	1100
	Vendas externas		78	146	160	100	92
À Cuba	Produção	8	1600	1312	1329	810	660
	Vendas internas		250	227	224	174	200
	Vendas externas		9	14	26	175	127
Pré-metalizados	Produção	9	-	-	167	185	117
	Vendas internas				230	243	217
	Vendas externas				0	0	1

1 – couro, fibras sintéticas (nylon e elastoméricas) e fibras naturais de lã e papel.

2 – fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster.

3 – papel e fibras sintéticas acrílicas.

4 – fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.

5 – fibras sintéticas (poliéster, nylon) e fibras artificiais de acetato e viscose.

6 – fibras naturais de algodão e lã e fibras artificiais de viscose, couro e papel.

7 – fibras naturais de algodão.

8 – fibras naturais de algodão.

9 – tintas, plásticos, couro e papel.

Fonte: (GUARATINI e ZANONI 2000)

2.4 Técnicas de Tratamento de Efluentes

No processamento têxtil, uma proporção significativa de corantes orgânicos sintéticos é perdida anualmente em correntes de águas residuárias, que eventualmente entram no meio ambiente. Estudos recentes indicam que aproximadamente 12% dos corantes sintéticos são perdidos anualmente durante operações de manufatura e processamento (SILVA *et al.*, 2004).

A presença de cor em águas residuárias é um indicador óbvio de poluição de água. A descarga de corantes no meio ambiente é esteticamente desagradável, dificulta a penetração de luz, danifica a qualidade de novas correntes de água e pode ser tóxica aos processos de tratamento, a organismos da cadeia alimentar e à vida aquática.

Assim, a remoção de cor de águas residuárias têxteis tem sido um assunto de grande interesse nas últimas duas décadas. Diversos estudos foram realizados para resolver este problema e embora a remoção de corantes seja operacionalmente factível, não existe uma técnica de tratamento única atualmente disponível, a um custo que permita à indústria têxtil investir, instalar, atingir metas, manter a viabilidade e permanecer no negócio (DANTAS *et al.* 2004).

Devido à estabilidade e à resistência dos corantes sua degradação em plantas de tratamento biológico tem se tornado muito difícil, reduzindo a eficiência na remoção de cor. A investigação de novas técnicas para remoção destes corantes e que seja econômica e ambientalmente viável é um grande desafio deste setor.

Atualmente, as técnicas mais empregadas para remoção de cor de efluentes têxteis são a de lodos ativados e tratamentos químicos, como coagulação química e descolorização. No entanto, este tipo de tratamento origina produtos intermediários não conhecidos da reação de degradação dos corantes e a disposição final do lodo formado é outra fonte de poluição que também onera o tratamento dos efluentes.

Estes tratamentos são eficientes na remoção de cor e de DQO/DBO atingindo os níveis requeridos pelos governos para descarte da água. Mas, hoje em dia, com a cobrança pelo uso da água, tenta-se viabilizar também o reuso das correntes aquosas oriundas do processo (LIN e CHEN 1997). Desta forma, novas técnicas para remoção de cor vêm sendo desenvolvidas, como tratamento por membranas, processos de adsorção utilizando vários tipos de adsorventes, como adsorção em terra diatomácea

(ERDEM *et al.* 2004), processos avançados de oxidação e processos físico-químicos, como coagulação/floculação e microemulsões. Além disso, existe a necessidade de novas técnicas e da combinação delas entre si e com técnicas convencionais (BES-PIÁ *et al.* 2003), pois os corantes são substâncias muito difíceis de degradar biologicamente, são recalcitrantes e muitas das técnicas são extremamente onerosas.

2.5 Os Surfactantes e a Formação de Micelas

Os surfactantes são moléculas anfipáticas, compostas por uma cabeça polar ou hidrofílica e uma cadeia carbônica apolar ou hidrofóbica, sendo que a cabeça pode ser carregada positiva ou negativamente (catiônica ou aniônica), pode ser dipolar (zwitteriônica) ou não carregada. A palavra *surfactante* é originada de *surface-active agent* (agente que atua na superfície). Isto nos mostra uma importante propriedade dos surfactantes: a formação de um filme molecular, ordenado nas interfaces, que reduz a tensão interfacial e superficial. Este é um importante aspecto do seu uso, que inclui aplicações industriais em decorrência de propriedades como: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, molhabilidade, solubilização e dispersão de fases (NITSCHKE e PASTORE 2002).

As propriedades termodinâmicas de compostos anfifílicos em solução aquosa são controladas pela tendência da região hidrofóbica em evitar contato com a água, o que foi chamado de *efeito hidrofóbico*. Este comportamento leva à associação das moléculas em *micelas*, que formam geralmente estruturas grosseiramente esféricas ou alongadas, nas quais o centro interno hidrofóbico é protegido da água pelas extremidades hidrofílicas das moléculas. Estes agregados se formam espontaneamente em concentrações suficientemente altas do componente anfifílico, acima da *concentração micelar crítica* (CMC).

A formação das micelas é predominantemente um efeito entrópico, uma vez que a aproximação das cabeças polares (no caso carregadas) resulta em contribuição entálpica desfavorável o que levaria a energia livre de Gibbs de micelização positiva; não é o caso, pois o processo de micelização dá-se espontaneamente. A contribuição entrópica vem da estruturação local da água devido, principalmente, às ligações de hidrogênio. A comparação que deve ser realizada é: surfactantes isolados constituem n moléculas de monômeros solvatadas (com grande estruturação do solvente ao redor destas) formando n “gaiolas” de solvente, contra, no caso da micela, apenas uma “gaiola” de solvente contendo esta (apesar do seu maior tamanho e maior grau de estruturação da água). A primeira situação impõe quantitativamente uma estruturação maior do solvente como um todo uma vez que para o resultado total deve-se considerar a somatória de estruturas – gaiolas (n vezes), enquanto que na segunda situação tem-se

apenas uma única gaiola (apesar de bem estruturada), o que no balanço final é entropicamente favorecido (menor estruturação total do sistema). Devido a esta reordenação da estrutura da água quando são formadas as micelas, estas são entropicamente favorecidas quando comparadas a moléculas de surfactante não associadas entre si, ou seja, monômeros individuais (HAMLEY 2000).

Os surfactantes podem ser classificados em duas grandes classes. Os surfactantes iônicos possuem um grupo hidrofílico iônico (catiônico ou aniônico) na cabeça ligado a uma cauda hidrofóbica.

Entre os surfactantes sintéticos, os aniônicos são mais largamente produzidos, sendo os catiônicos produzidos em menor escala. Uma razão para o menor uso dos surfactantes catiônicos é a sua toxicidade em água. Geralmente, os surfactantes iônicos são sensíveis à presença de íons em água dura. Além disso, surfactantes catiônicos e aniônicos geralmente não são compatíveis, embora existam exceções importantes.

Os surfactantes zwitteriônicos contêm ambas as cargas, positiva e negativa, no grupo da cabeça. Geralmente a carga positiva é associada a um grupo amônio e a negativa, a um carboxilato. Este tipo de surfactante é utilizado em cosméticos, já que não são irritantes para a pele e olhos. Também existem os surfactantes anfóteros que podem ser catiônicos, aniônicos ou zwitteriônicos, dependendo do pH. Eles podem ser diferenciados dos zwitteriônicos, pois passam da forma catiônica para a aniônica com um aumento do pH, com a forma zwitteriônica estável numa determinada faixa intermediária de pH.

Existem ainda os surfactantes não iônicos, cujo grupo hidrofílico é geralmente uma cadeia poliéter, podendo ser também uma cadeia poli-hidroxílica. A cauda hidrofóbica é uma simples cadeia carbônica. Atualmente os surfactantes não iônicos são tão produzidos quanto os surfactantes aniônicos. Geralmente eles não são sensíveis à água dura e são compatíveis com outros tipos de surfactantes (HAMLEY 2000).

Além desta classificação, os surfactantes podem ser divididos em dois grandes grupos: surfactantes sintéticos e naturais. Os principais grupos destas duas classes são listados na Tabela 2.5.1.

Quando as moléculas de surfactante são dissolvidas em água em concentrações maiores que a concentração micelar crítica (CMC), elas formam as micelas. Neste caso, a cadeia hidrofóbica permanece no interior, minimizando o contato com a água, enquanto a cabeça hidrofílica permanece na superfície, maximizando o contato com a

água. Analogamente, em um meio orgânico com pequena quantidade de água, a cadeia hidrofóbica fica situada na parte externa da micela, enquanto a cabeça hidrofílica permanece em seu interior, no poço aquoso. Esta micela é denominada micela reversa.

Tabela 2.5.1 – Principais grupos de surfactantes de origem natural e sintética.

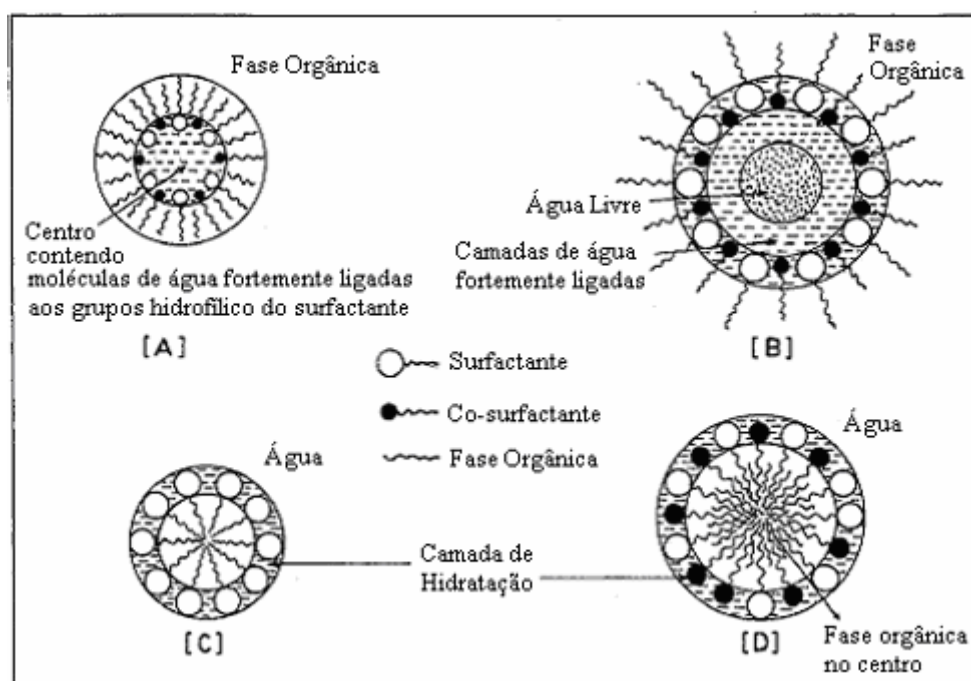
Naturais	Sintéticos
Alquil poliglicosídeos	Alcanolaminas
Biossurfactantes	Alquil e aril éter carboxilatos
Amidas de ácidos graxos	Alquil aril sulfatos
Aminas de ácidos graxos	Alquil aril éter sulfatos
Glucamidas	Alquil etoxilados
Lecitinas	Alquil sulfonatos
Derivados de proteínas	Alquil fenol etoxilados
Saponinas	Aminoóxidos
Sorbitol e ésteres de sorbitan	Betaínas
Ésteres de sacarose	Co-polímeros de óxido de etil/propileno
Sulfatos de álcoois graxos naturais	Ácidos graxos etoxilados

Fonte: (NITSCHKE e PASTORE 2002).

Microemulsões são misturas de líquidos compartimentalizados com grande potencial de aplicações para os dias atuais e para o futuro. São dispersões de ‘água em óleo’ (w/o) ou de ‘óleo em água’ (o/w), estabilizadas por substâncias anfifílicas puras ou misturas delas (emulsificantes). As microemulsões são isotrópicas, normalmente de baixa viscosidade e termodinamicamente estáveis (MANIASSO 2001). Seu tamanho médio de partícula se situa na faixa de 5-100 nm. A mistura de composições adequadas de água, óleo e uma substância anfipática, pode se homogeneizar espontaneamente formando microemulsões.

A microemulsão água-óleo é similar às micelas reversas, nas quais as cabeças polares estão orientadas para dentro e as caudas não-polares estão direcionadas para fora, em contato com a fase oleosa. Sua diferença está na quantidade de água encerrada no seu interior, denominado ‘*micro-pool*’.

O tamanho das micelas reversas é da ordem de 5 nm. Uma alteração deste tamanho muda o *status* para microemulsão (MOULIK e PAUL 1998). Na figura a seguir são apresentadas as representações esquemáticas de alguns tipos de micelas e microemulsões.



Fonte: (MOULIK e PAUL 1998).

Figura 2.5.1 – Tipos de micelas e microemulsões: [A] Micela Reversa, [B] Microemulsão Água em Óleo, [C] Micela Normal, [D] Microemulsão Óleo em Água.

Assim, as micelas são entidades lábeis formadas pela agregação não covalente de monômeros de surfactante. Sua forma e seu tamanho variam com o tipo de surfactante utilizado, além de temperatura, concentração e composição do surfactante, força iônica e pH (RANGUEL-YAGUI *et al.* 2004). Desta forma podem adquirir configuração esférica, cilíndrica ou planar (discos ou bicamadas), como representadas na Figura 2.5.



Fonte: (RANGUEL-YAGUI *et al.* 2004).

Figura 2.5.2 – Tipos de estruturas das micelas.

Para surfactantes iônicos, a adição de sais diminui a CMC e aumenta a pressão externa reduzindo o tamanho das micelas. Isto ocorre, pois o eletrólito adicionado reduz a repulsão entre os grupos carregados eletronicamente, localizados nas “cabeças” das moléculas de surfactante. Este efeito é ainda mais pronunciado para surfactantes de

cadeias longas, já que a redução na repulsão das moléculas é proporcionalmente maior no empacotamento molecular do que em anfipáticos de cadeia curta. A adição de sais também aumenta a sensibilidade, isto é, a dependência da CMC ao número de carbonos da cadeia linear. Por exemplo, uma redução na CMC entre surfactantes homólogos onde se tem um aumento do comprimento da cadeia será maior quanto maior for a concentração de sal e este valor pode se aproximar do valor para surfactantes não iônicos. Mas este efeito também depende da valência do íon do eletrólito, especialmente dos contra-íons do surfactante. A presença de sais tem pouca influência na CMC ou número de associação de surfactantes não iônicos (HAMLEY 2000).

2.6 Extração Líquido-Líquido por meio de Micelas Reversas

Na extração líquido-líquido ocorre a transferência de um soluto de um solvente líquido para outro, sendo os dois líquidos imiscíveis entre si, através da fronteira de fase, ou seja, este processo caracteriza-se pela transferência de matéria através de uma interface. Como não existe acúmulo de material nesta fronteira, a velocidade de transferência deve ter o mesmo valor de ambos os lados da interface e, conseqüentemente, os gradientes de concentração ajustam-se automaticamente, sendo proporcionais à resistência à transferência de massa em cada uma das fases em particular. Além disso, se não houver qualquer resistência à transferência na interface, as concentrações de cada um dos lados estarão relacionadas entre si pela relação de equilíbrio de fase. Embora a existência de resistências na interface seja objeto de opiniões conflitantes, é provável que qualquer que seja ela, não é elevada. A velocidade de transferência de massa entre duas fases fluidas depende das propriedades físicas das duas fases, da diferença de concentração, da área da interface e do grau de turbulência (COULSON e RICHARDSON 2004).

Este método baseia-se no princípio de que o soluto se distribui numa determinada razão entre os solventes imiscíveis, de forma que a seleção destes determina o equilíbrio de um dado sistema e a eficiência do processo depende do coeficiente de transferência de massa (MUTHURAMAN e PALANIVELU 2005). A técnica de extração líquido-líquido por meio de micelas reversas tem sido aplicada em diversos processos de extração, purificação e concentração de biomoléculas, como por exemplo, na extração de Pró-toxina Épsilon de *Clostridium perfringens* (PORTO 2004) e na extração da enzima glicose 6-fosfato desidrogenase de células de *Saccharomyces cerevisiae* (CORTEZ *et al.* 2002). Seu uso também tem sido de grande relevância na área farmacêutica como, por exemplo, na liberação controlada de fármacos, pois proporciona alternativas terapêuticas modernas, farmacologicamente eficientes e com efeitos colaterais bastante reduzidos com relação a fórmulas tradicionais (OLIVEIRA *et al.* 2004). Além disso, tem sido utilizada em outros processos, como na extração de compostos orgânicos homólogos e isômeros (DUARTE e CANSELIER 2005) e como catalisador químico no método espectrofotométrico para a determinação simultânea de misturas binárias de cianeto, sulfito e sulfato mediante a reação com o ácido 5,5-ditobis

(2-nitrobenzóico) em presença de micelas catiônicas de Brometo de Cetil Trimetil Amônio (CTAB). A presença das micelas diferencia as velocidades das reações e permite, assim, a análise (MANIASSO 2001).

No caso da utilização da extração líquido-líquido por meio de micelas reversas formadas por anfipáticos iônicos para remoção de corantes de água, o soluto é solubilizado no centro aquoso da micela reversa, que está presente na fase orgânica. Neste processo as características do soluto, no caso o corante, e do surfactante escolhidos são de grande importância, pois como foi estudado por Pandit & Basu (2002) a interação eletrostática que ocorre entre as cargas opostas do corante e da parte hidrofílica do surfactante desempenha um papel de destaque na separação e na eficiência da remoção. Outros fatores de influência que devem ser estudados são: concentração de corante, concentração de surfactante e efeito de sal (PANDIT e BASU 2002).

Além disso, a extração por solvente apresenta algumas vantagens, como: facilidade de automatização do processo e de *scale up*, e alto grau de purificação do soluto, que poderá ser reutilizado, bem como o surfactante (MUTHURAMAN e PALANIVELU 2005).

A recuperação do surfactante pode ser feita através do *stripping* da fase orgânica gerada ao final do processo, como por exemplo, a recuperação de Brometo de Tetrabutil Amônio (TBAB) com uma solução de ácido salicílico e carbonato de sódio. Neste processo, também é feita a recuperação de corantes aniônicos por meio da acidificação da fase aquosa, que precipita o ácido salicílico (MUTHURAMAN e PALANIVELU, 2005). Também em um estudo realizado por Purkait *et al.* (2004) a recuperação do surfactante Cloreto de Cetil Hexadecil Piridino (CPC) foi realizada em 2 etapas: 1) precipitação do surfactante com iodeto de potássio; 2) recuperação com adição de cloreto cúprico.

CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados: o material utilizado nos procedimentos experimentais e as metodologias empregadas na execução dos mesmos.

3.1 Material

Foram escolhidos corantes catiônicos e surfactante aniônico, que apresentam cargas opostas, já que a interação eletrostática entre estes componentes é um fator fundamental neste processo de acordo com dados da literatura já citada anteriormente neste trabalho. Estes compostos, bem como os demais reagentes, e algumas de suas características encontram-se listados na Tabela abaixo. Todos os reagentes são de grau analítico e foram utilizados sem tratamento prévio.

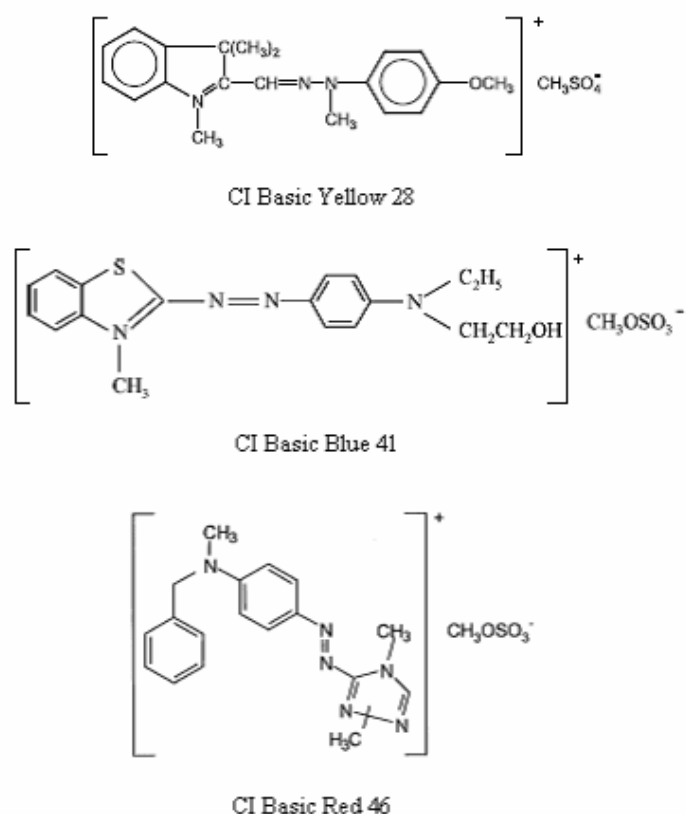
Tabela 3.1.1 – Lista dos Reagentes utilizados.

Reagente	Fabricante	Outras especificações
CI Basic Yellow 28 / Corante	Ciba	MM = 433 g/mol Nome comercial: Amarelo Ouro Maxilon® GL 400%
CI Basic Blue 41 / Corante	Ciba	MM = 438 g/mol Nome comercial: Azul Maxilon® GRL 300%
CI Basic Red 46 / Corante	Ciba	MM = 432 g/mol Nome comercial: Vermelho Maxilon® GRL 200%
Dodecil Sulfato de Sódio / Surfactante	Synth	MM = 288,4 g/mol Nome comercial: SDS
3-metil,1-butanol / Fase Orgânica	Vetec	Nome comercial: Álcool Isoamílico C ₅ H ₁₂ O
Cloreto de Potássio / Sal	Synth	-

Tabela 3.1.2 – Lista dos Equipamentos utilizados.

Equipamento	Fabricante/Marca/Modelo	Informações Adicionais
Espectrofotômetro	Shimadzu UV mini 1240	Espectro de varredura
Espectrofotômetro	Cary Win UV 50	Espectro de varredura e de cinética
Banho termostatzado	Microquímica MQBTC 99-20	-
Aagitador	Fisatom modelo 752A	Magnético

As estruturas moleculares dos corantes são mostradas na Figura a seguir.



Fonte: (CERÓN-RIVERA *et al.* 2004), (ROULIA e VASSILIADIS 2005), (MARTIN *et al.* 2003).

Figura 3.1.1 – Estruturas moleculares dos corantes utilizados.

Para realizar a coleta das amostras foi utilizada uma pipeta automática de 5 mL (marca Eppendorf) e para fazer adições de pequenos volumes foram utilizadas micro-seringas de vidro (marca Hamilton) de volumes 25, 50, 250 e 500 μ L.

O equipamento experimental utilizado consiste de uma célula de vidro de aproximadamente 65 mL com banho termostatizado e um agitador magnético, conforme o esquema mostrado na Figura 3.1.2.

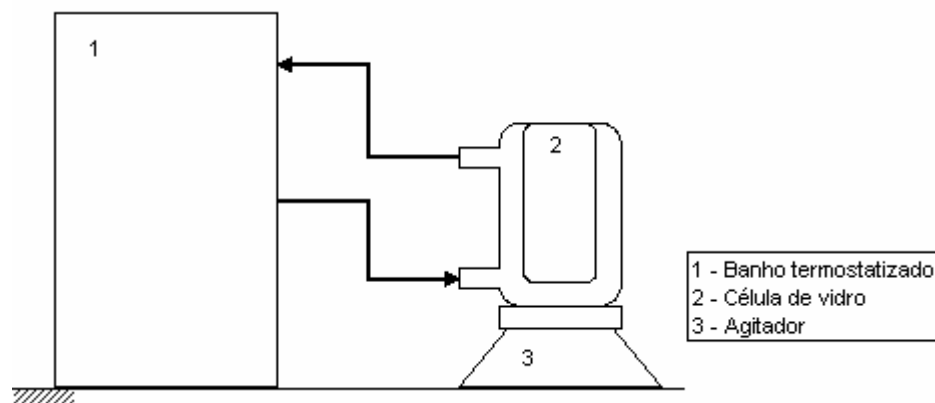


Figura 3.1.2 – Esquema do equipamento experimental.

3.2 Métodos

3.2.1 Ensaios Preliminares

Inicialmente foram realizados experimentos para determinar o tempo adequado de agitação para uma determinada mistura entre as duas fases, sendo retiradas alíquotas em tempos pré-determinados de agitação que, após a separação das fases, a concentração de corante ainda presente na fase aquosa medida. Desta forma, esperou-se que após um determinado tempo de agitação, a concentração de corante ainda remanescente na fase aquosa se tornasse constante, indicando o equilíbrio deste sistema. As diferentes condições de ensaio para cada corante são mostradas na Tabela a seguir, sendo que todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e na ausência de KCl.

Tabela 3.2.1.1 – Condições do ensaio de determinação do tempo de agitação para cada corante.

Corante	Concentração de Corante (mol.L ⁻¹)	Concentração de SDS (mol.L ⁻¹)	% de Fase Orgânica (v/v)
CI Basic Yellow 28	$0,8.10^{-4}$	$0,8.10^{-4}$	50
CI Basic Yellow 28	$0,8.10^{-4}$	$1,6.10^{-4}$	50
CI Basic Blue 41	$0,8.10^{-4}$	$0,8.10^{-4}$	50
CI Basic Red 46	$0,8.10^{-4}$	$0,8.10^{-4}$	20

3.2.2 Ensaios do Planejamento Experimental Fatorial

3.2.2.1 Planejamento Experimental Fatorial

Experimentos delineados em esquema fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores. Os fatores são variáveis independentes que se quer estudar e os níveis são fixados de acordo com o interesse do pesquisador. Se todas as combinações possíveis, entre todos os níveis de cada fator, estão presentes, o esquema fatorial é dito completo. Em outros casos temos um esquema fatorial fracionário.

Seja k o número de fatores a serem estudados, cada qual em N níveis. Então, o esquema fatorial completo será denotado por N^k e este número representa o número de experimentos a serem realizados.

O planejamento fatorial em dois níveis geralmente supõe a modelagem através de um modelo de primeira ordem. O método de adicionar um ponto central com réplicas a um planejamento 2^k fornecerá proteção contra a curvatura dada por um modelo de segunda ordem. A razão de utilizar réplicas do ponto central é que estes pontos não causam impacto nos efeitos calculados pelo planejamento 2^k .

Os delineamentos fatoriais são do tipo totalmente casualizados sempre que cada um dos experimentos for atribuído aleatoriamente às unidades experimentais, sem a formação de blocos, de quadrados latinos, e assim por diante. Este tipo de delineamento é muito utilizado em laboratórios e/ou locais onde as fontes externas de variação são, em geral, muito bem controladas. Eles apresentam uma grande vantagem, uma vez que fornecem o maior número possível de graus de liberdade para o resíduo.

A Análise de Regressão Múltipla estima os parâmetros do modelo de regressão, através do método dos mínimos quadrados. Estes parâmetros correspondem aos termos lineares, ou seja, referente a cada fator estudado; aos termos quadráticos, referentes à interação entre dois fatores, dois a dois; e assim por diante. A partir do gráfico dos escores normais para os resíduos calculados pela regressão, tem-se que se estes resíduos seguem uma distribuição normal, então se pode ajustar um modelo (Equação de Regressão) e os resultados da Análise de Variância são válidos. Assim, é ajustado um modelo estatístico-matemático, que visa o estudo objetivo da relação entre as variáveis

independentes e a variável dependente. Este modelo apresenta somente os fatores estatisticamente significativos pelo teste t de Student na Análise de Regressão e pelo teste F de Snedecor na Análise de Variância, permitindo que se conheça a influência de cada variável independente e também que se possa prever a variável dependente e função do conhecimento das variáveis independentes (BARBETTA 2001). A forma geral do modelo estatístico é mostrada a seguir:

$$y = \alpha + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (3.1)$$

na qual y é a variável dependente, x_i ($i = 1, \dots, k$) são as variáveis independentes codificadas, $\alpha, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ são parâmetros estimados pela Análise de Regressão, k é o número de parâmetros utilizados no planejamento e ε representa o efeito aleatório.

A Análise de Regressão também fornece o coeficiente de determinação do modelo, que representa a proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total das respostas. Então, quando maior o coeficiente de determinação, melhor o modelo ajustado (RODRIGUES e IEMMA 2005).

Outro método utilizado em análises estatísticas é a Análise de Variância (ANOVA), que fornece o resultado estatístico da seguinte hipótese nula:

$$H_0 : \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0 \quad (3.2)$$

referente ao modelo apresentado na Equação (3.1). Ou seja, por esta hipótese, o conjunto de variáveis independentes em estudo não tem poder de explicação sobre a variável dependente. Este teste é conhecido como teste F de variância do modelo, cujo parâmetro avaliado é o F e tem um correspondente p-valor. Quando p-valor é menor que 0,05 (95% de confiança – nível de significância usual), o teste estatístico rejeita a hipótese H_0 . Assim, as variáveis independentes escolhidas são significativas para explicar a variável y (BARBETTA 2001).

Quando o teste F se mostra significativo e os resíduos possuem uma distribuição normal, o Método da Superfície de Resposta é um método adequado para avaliar determinadas questões, por exemplo:

- como um determinado resultado influencia um grupo de variáveis em uma região específica;
- quais conjuntos de variáveis fornecerão o resultado que satisfaça especificações de um determinado produto ou processo;
- quais conjuntos de variáveis fornecerão uma resposta máxima (ou mínima), e onde esta resposta se localiza na superfície de resposta.

Além disso, constitui uma forma de fácil entendimento para apresentação dos resultados (BOX *et al.* 1978).

De acordo com a literatura já citada anteriormente, existem algumas variáveis de influência neste tipo de tratamento, como concentração de corante, concentração de surfactante e efeito de sal. Neste trabalho foram estudadas, além destes três fatores, a temperatura e a proporção entre as fases orgânica e aquosa, esta última expressa como a porcentagem de fase orgânica correspondente sobre o volume total. Estes fatores foram estudados em dois níveis, além do Ponto Central, conforme apresentado na Tabela 3.2.1.1. Exceto o parâmetro Efeito de Sal, que é qualitativo, pois é analisada apenas a presença ou ausência deste componente.

Tabela 3.2.2.1 – Variáveis estudadas no Planejamento Fatorial e seus níveis.

Fator	Parâmetro	Valor	Nível
1	Temperatura (°C)	30	-1
		40	0
		50	+1
2	% de Fase Orgânica (v/v)	20	-1
		35	0
		50	+1
3	Concentração de corante (mol.L ⁻¹)	0,8.10 ⁻⁴	-1
		1,6.10 ⁻⁴	0
		2,4.10 ⁻⁴	+1
4	Concentração de surfactante (mol.L ⁻¹)	0,8.10 ⁻⁴	-1
		2,8.10 ⁻⁴	0
		4,8.10 ⁻⁴	+1
5	Efeito de KCl (Concentração = 0,02 mol.L ⁻¹)	Ausência	-1
		Presença	+1

As concentrações estudadas se referem às concentrações dos componentes em sua respectiva fase inicial, ou seja, a concentração de corante se refere ao corante presente na fase aquosa e a concentração de SDS, ao surfactante presente na fase orgânica.

Para estudar a influência desses fatores foi realizado um planejamento fatorial completo com ponto central, que está apresentado na Tabela 3.2.2.2.

Tabela 3.2.2.2 – Planejamento Fatorial Completo com Ponto Central.

Grupo	Corrida	Parâmetro				
		1	2	3	4	5
a	1	-1	-1	-1	-1	-1
	2	+1	-1	-1	-1	-1
	3	-1	+1	-1	-1	-1
	4	+1	+1	-1	-1	-1
	5	-1	-1	+1	-1	-1
	6	+1	-1	+1	-1	-1
	7	-1	+1	+1	-1	-1
	8	+1	+1	+1	-1	-1
b	9	-1	-1	-1	+1	-1
	10	+1	-1	-1	+1	-1
	11	-1	+1	-1	+1	-1
	12	+1	+1	-1	+1	-1
	13	-1	-1	+1	+1	-1
	14	+1	-1	+1	+1	-1
	15	-1	+1	+1	+1	-1
	16	+1	+1	+1	+1	-1
c	17	-1	-1	-1	-1	+1
	18	+1	-1	-1	-1	+1
	19	-1	+1	-1	-1	+1
	20	+1	+1	-1	-1	+1
	21	-1	-1	+1	-1	+1
	22	+1	-1	+1	-1	+1
	23	-1	+1	+1	-1	+1
	24	+1	+1	+1	-1	+1
d	25	-1	-1	-1	+1	+1
	26	+1	-1	-1	+1	+1
	27	-1	+1	-1	+1	+1
	28	+1	+1	-1	+1	+1
	29	-1	-1	+1	+1	+1
	30	+1	-1	+1	+1	+1
	31	-1	+1	+1	+1	+1
	32	+1	+1	+1	+1	+1
Ponto Central (PC)	33	0	0	0	0	0
	34	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	36	0	0	0	0	0
	37	0	0	0	0	0
	38	0	0	0	0	0
	39	0	0	0	0	0
	40	0	0	0	0	0
	41	0	0	0	0	0
	42	0	0	0	0	0

Estes 32 experimentos foram ainda divididos em 4 grupos de 8 cada (seguindo a ordem das corridas do planejamento completo) mais o grupo do Ponto Central, para facilitar a execução dos trabalhos, principalmente devido às alterações de temperatura e porcentagem de fase orgânica. Desta forma, cada grupo foi executado separadamente.

Inicialmente foram preparadas as soluções-mãe de corante em água e de SDS em álcool isoamílico, ambas com concentrações de $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Foi medido um determinado volume de cada uma delas, de acordo com a porcentagem de fase orgânica a ser adicionada, totalizando 60 mL, que posteriormente foram adicionados a uma célula com banho de aquecimento e mantidos sob agitação a 500 rpm. Após este período, ainda mantendo a mistura sob agitação, foram coletadas amostras de 5 mL com micropipeta automática e adicionadas a tubos de ensaio, sendo que cada tubo corresponde a uma corrida do planejamento fatorial.

Desta forma, para atingir as concentrações do nível 0 e 1, foram preparadas soluções concentradas de corante e de SDS $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, para que fossem adicionadas pequenas quantidades (menos de 3,0%, em volume – para que não fosse significativo no volume total) a cada tubo para que a condição do planejamento fosse alcançada. Assim, para as corridas com 25% de fase orgânica, foram adicionados 64 μL de solução concentrada de corante e 40 μL de solução concentrada de SDS, para atingir as condições do nível 1. Já para os experimentos com 50% de fase orgânica, os volumes adicionados foram: 40 μL de solução de corante $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e 100 μL de solução de SDS $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Também foram adicionadas quantidades de solução concentrada de corante e de surfactante para atingir as condições do nível 0, que corresponderam a 26 μL de solução concentrada de corante e 35 μL de solução concentrada de SDS. Estas pequenas quantidades foram adicionadas com o auxílio de micro-seringas.

Esta mesma estratégia foi adotada para a adição de sal KCl, para a qual foi preparada uma solução de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ e foram adicionados 20 μL desta solução para todos os experimentos cuja condição fosse presença de sal, inclusive para os experimentos do Ponto Central, fornecendo uma concentração final de $6,67 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Após serem feitas estas adições, os tubos foram homogeneizados manualmente – evitando fazer uma agitação muito brusca, pois provoca a formação de espuma – e deixados em repouso, na posição vertical, por 12 horas. Respeitado este tempo, as fases encontravam-se lípidas (principalmente a fase aquosa) e então foram feitas as coletas

de amostras da fase aquosa com micro-seringas para análise em espectrofotômetro na região de luz visível. O espectrofotômetro utilizado foi o Cary Win UV 50.

As leituras em espectrofotômetro foram realizadas nos comprimentos de onda de máximos em 440, 530 e 600nm para os corantes CI Basic Yellow 28, CI Basic Red 46 e CI Basic Blue 41, respectivamente. A leitura da absorbância da amostra foi transformada em concentração através da curva-padrão do respectivo corante e, assim, comparando-a com a concentração inicial na amostra calculou-se a porcentagem de remoção de corante da fase aquosa, que é a variável resposta desejada. Estes cálculos foram realizados com o auxílio do software Microsoft® Excel.

A partir dos resultados obtidos experimentalmente foi feita a análise estatística através da Análise de Regressão, da Análise de Variância (ANOVA) e do Método de Superfície de Resposta, para os quais foi utilizado o software Statistica versão 7.0 (Stasoft®).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados dos Ensaio Preliminares

Para o corante CI Basic Yellow 28 foram feitos experimentos utilizando duas condições diferentes e acompanhando a evolução da remoção de corante na fase aquosa com o tempo. Na primeira (a), foram utilizadas concentrações de corante e de SDS iguais, de $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e 50% de fase orgânica; e a segunda condição (b) foi de concentração de corante $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, de SDS $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e 50% de fase orgânica. Os resultados obtidos para ambos os experimentos são mostrados na tabela abaixo.

Tabela 4.1.1 – Resultados obtidos para o monitoramento do tempo necessário para se atingir o equilíbrio do sistema para o corante CI Basic Yellow 28 a partir da leitura da fase aquosa a temperatura ambiente.

Situação (a)		
[corante] = $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$		
[SDS] = $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$		
50% de Fase Orgânica (v/v)		
Experimento	Tempo (min)	Abs _{máx} (440nm)
1	2	0,069
2	5	0,061
3	10	0,053
4	25	0,049
5	50	0,044
6	75	0,043
7	105	0,043
8	135	0,042
9	165	0,042

Situação (b)		
[corante] = $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$		
[SDS] = $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$		
50% de Fase Orgânica (v/v)		
Experimento	Tempo (min)	Abs _{máx} (440nm)
1	2	0,072
2	5	0,052
3	10	0,050
4	25	0,048
5	50	0,047
6	75	0,046
7	105	0,044
8	135	0,043
9	165	0,043

A leitura de absorvância máxima se refere à absorvância da fase aquosa e é realizada em $\lambda = 440\text{nm}$ para o corante CI Basic Yellow 28. Desta forma, com os dados da Tabela 4.1.1 foi possível construir o gráfico apresentado na Figura 4.1.1, que indica que para um tempo superior a 25 minutos não há grande redução na absorvância, ou seja, a quantidade de corante que é transferida para a fase orgânica após este tempo é desprezível (corresponde a menos de 0,1% da concentração inicial), significando remoção completa do corante.

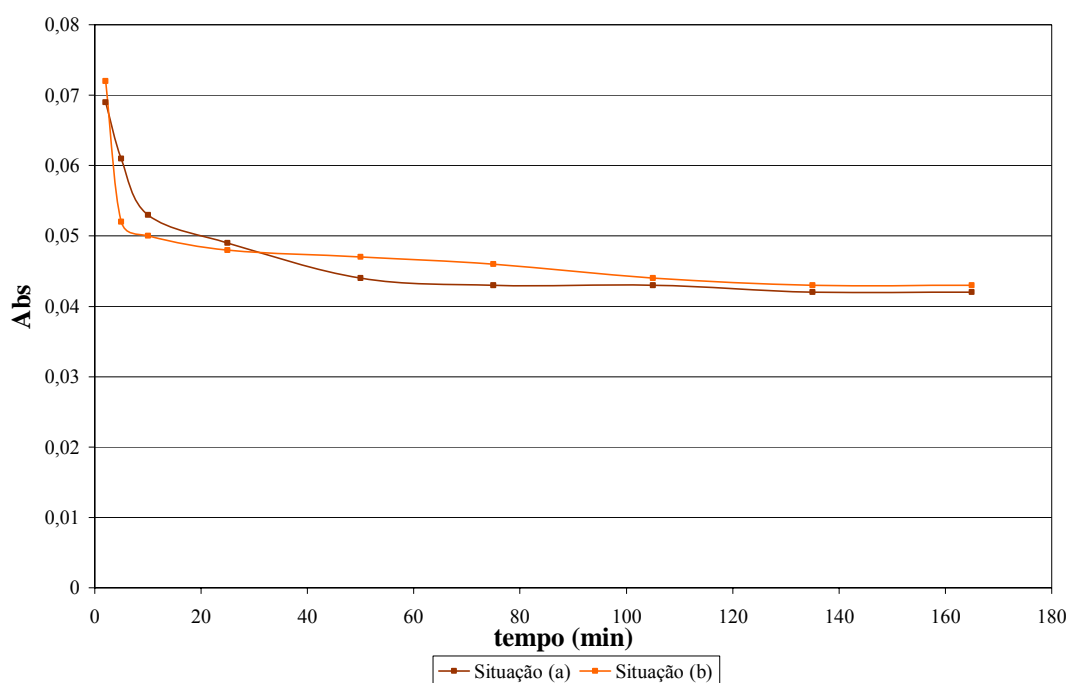


Figura 4.1.1 – Monitoramento da absorvância da fase aquosa com o tempo para o corante CI Basic Yellow 28 ($\lambda = 440\text{nm}$).

O mesmo método utilizado para o corante CI Basic Yellow 28 foi adotado para os outros dois corantes. Para o CI Basic Blue 41 as condições utilizadas foram: concentração de corante e concentração de SDS iguais a $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e 50% de fase orgânica no volume total. As leituras foram feitas em $\lambda = 600\text{nm}$ e os dados obtidos para esta análise são apresentados na Tabela 4.1.2 e na Figura 4.1.2.

Tabela 4.1.2 – Resultados obtidos para o monitoramento do tempo de equilíbrio do sistema para o corante CI Basic Blue 41, analisados sobre a fase orgânica (diluição 1:100) a temperatura ambiente.

Experimento	Tempo (min)	Abs _{máx} (600nm)
1	2	0,014
2	5	0,015
3	10	0,017
4	25	0,021
5	50	0,021
6	75	0,022
7	105	0,022
8	135	0,022
9	165	0,022

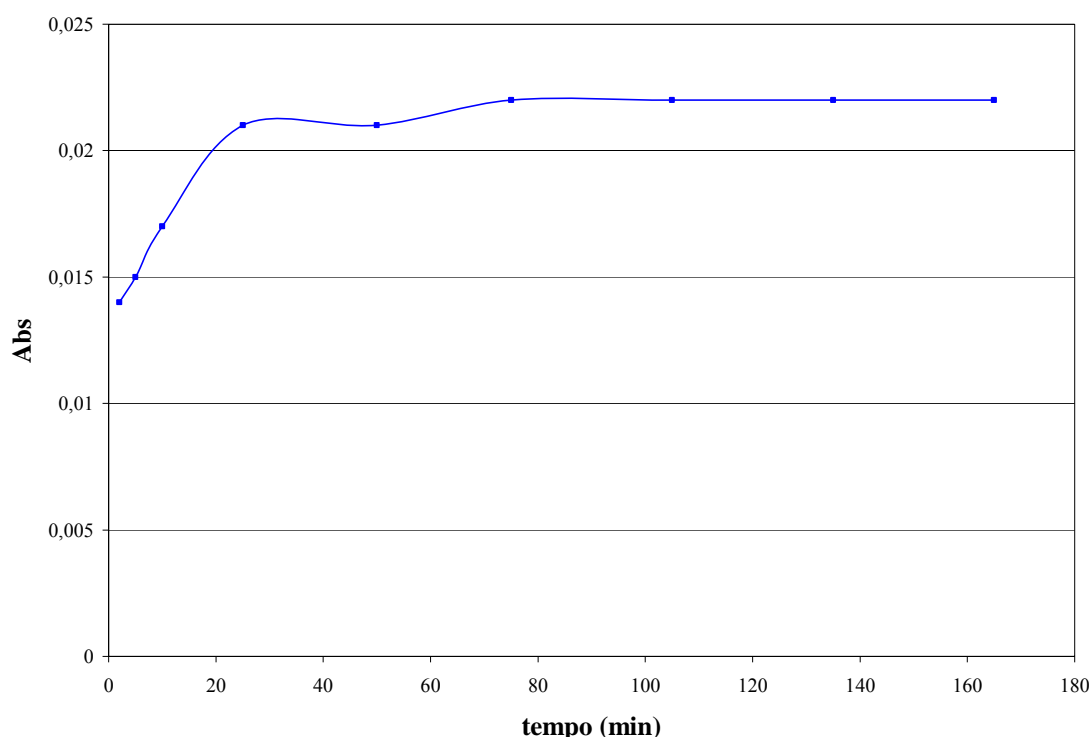


Figura 4.1.2 – Monitoramento da absorvância da fase orgânica (diluição 1:100) com o tempo para o corante CI Basic Blue 41 ($\lambda = 600\text{nm}$).

Observa-se na figura um aumento na absorvância, pois foi utilizada a leitura da fase orgânica, que recebe a carga de corante da fase aquosa. Neste caso, foi feita a leitura da fase orgânica, pois ocorreu uma grande formação de espuma, que capturou grande parte da água presente na fase aquosa, diminuindo o seu volume, impossibilitando a utilização do mesmo para leitura da absorvância. A fase orgânica utilizada foi coletada e diluída na proporção de 1:100 para a realização da leitura em espectrofotômetro. Pode-se observar também que para um tempo superior a 25 minutos

não houve aumento significativo de corante na fase orgânica.

Adotando o mesmo procedimento também foi feito o monitoramento da absorbância com o tempo para o corante CI Basic Red 46, no comprimento de onda de $\lambda = 530\text{nm}$, cujas condições utilizadas foram: concentração de corante e de SDS iguais a $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e 20% de Fase Orgânica, e os dados obtidos se encontram na Tabela 4.1.3, bem como o gráfico obtido dos mesmos é apresentado na Figura 4.1.3.

Tabela 4.1.3 – Resultados obtidos para o monitoramento do tempo de equilíbrio do sistema para o corante CI Basic Red 46 analisados pela fase aquosa a temperatura ambiente.

Experimento	Tempo (min)	Abs _{máx} (530nm)
1	2	0,110
2	5	0,103
3	10	0,098
4	25	0,090
5	50	0,089
6	75	0,087
7	105	0,085
8	135	0,085
9	165	0,085

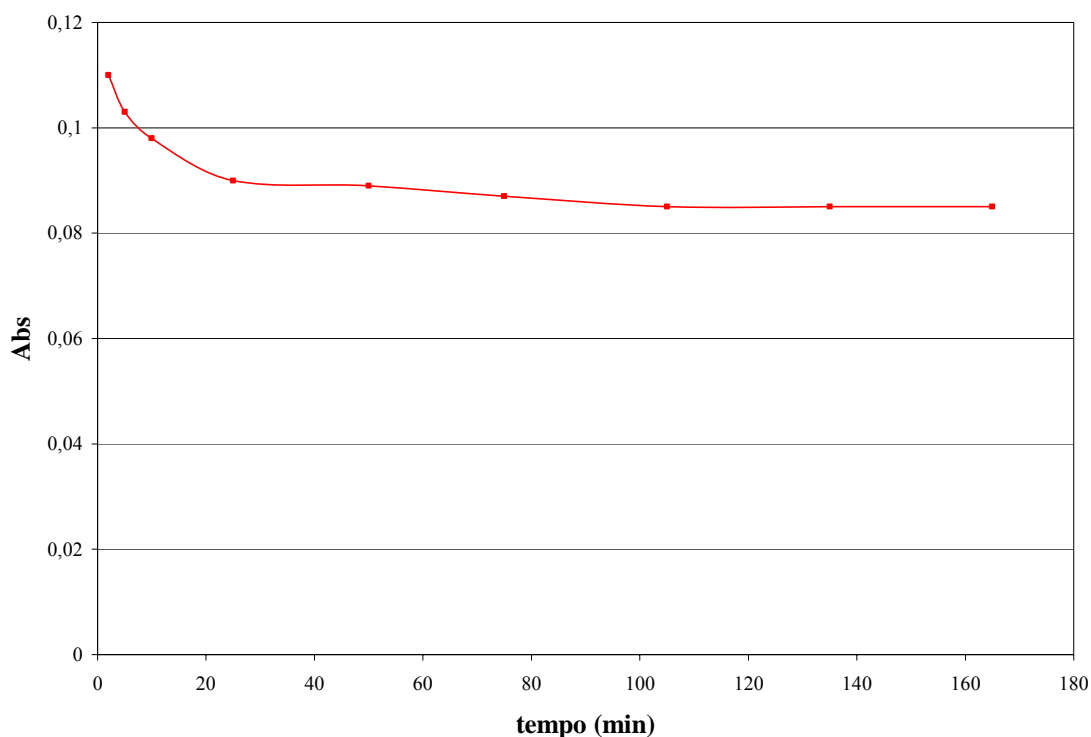


Figura 4.1.3 – Monitoramento da absorbância da fase aquosa com o tempo para o corante CI Basic Red 46 ($\lambda = 530\text{nm}$).

O mesmo comportamento observado para os corantes anteriores foi confirmado para o corante CI Basic Red 46, concluindo então que para um tempo superior a 25 minutos não ocorre transferência significativa do corante da fase aquosa para a fase orgânica. Assim, este foi o tempo adotado para a execução dos experimentos do Planejamento Fatorial.

Então, seguindo o procedimento descrito no capítulo anterior foram obtidos os resultados para os três corantes, que são apresentados nas seções seguintes, juntamente com a análise estatística.

4.2 Resultados obtidos para o corante CI Basic Yellow 28

Para os experimentos do Planejamento Fatorial foram obtidos os seguintes resultados, expressos no parâmetro de resposta como porcentagem de remoção do corante da fase aquosa para a fase orgânica, apresentados nas Tabelas 4.2.1 e 4.2.2.

Tabela 4.2.1 – Resultados obtidos para os experimentos do Planejamento Fatorial Completo para o corante CI Basic Yellow 28.

Grupo	Sorteio	Corrida	T (°C)	% FO	[corante]	[SDS]	KCl	% Remoção
a	4	1	-1	-1	-1	-1	-1	90,79
	5	2	-1	-1	-1	-1	1	91,35
	1	3	-1	-1	-1	1	-1	98,98
	3	4	-1	-1	-1	1	1	99,16
	2	5	-1	-1	1	-1	-1	92,85
	6	6	-1	-1	1	-1	1	93,02
	7	7	-1	-1	1	1	-1	96,04
	8	8	-1	-1	1	1	1	96,09
b	2	9	-1	1	-1	-1	-1	98,59
	6	10	-1	1	-1	-1	1	98,14
	7	11	-1	1	-1	1	-1	99,02
	4	12	-1	1	-1	1	1	99,16
	3	13	-1	1	1	-1	-1	95,38
	1	14	-1	1	1	-1	1	95,68
	8	15	-1	1	1	1	-1	99,38
	5	16	-1	1	1	1	1	99,37
c	8	17	1	-1	-1	-1	-1	90,72
	7	18	1	-1	-1	-1	1	90,83
	5	19	1	-1	-1	1	-1	98,77
	3	20	1	-1	-1	1	1	97,05
	4	21	1	-1	1	-1	-1	92,58
	6	22	1	-1	1	-1	1	93,02
	2	23	1	-1	1	1	-1	92,07
	1	24	1	-1	1	1	1	92,19
d	7	25	1	1	-1	-1	-1	97,57
	6	26	1	1	-1	-1	1	97,33
	8	27	1	1	-1	1	-1	98,91
	1	28	1	1	-1	1	1	98,03
	4	29	1	1	1	-1	-1	95,63
	2	30	1	1	1	-1	1	95,82
	5	31	1	1	1	1	-1	98,47
	3	32	1	1	1	1	1	99,32

Tabela 4.2.2 – Resultados obtidos para os experimentos no Ponto Central para o corante CI Basic Yellow 28.

Grupo	Sorteio	Corrida	T(°C)	%FO	[corante]	[SDS]	KCl	% Remoção
PC	7	1	0	0	0	0	-1	98,35
	4	2	0	0	0	0	1	98,88
	5	3	0	0	0	0	-1	98,26
	8	4	0	0	0	0	1	98,72
	10	5	0	0	0	0	-1	97,59
	1	6	0	0	0	0	1	98,68
	9	7	0	0	0	0	-1	98,93
	3	8	0	0	0	0	1	98,38
	6	9	0	0	0	0	-1	98,47
	2	10	0	0	0	0	1	98,45

A partir destes resultados foi feita a análise estatística utilizando o software Statistica 7.0. Foi realizada uma primeira análise que levou em consideração todos os termos lineares, de segunda, terceira, quarta e quinta ordens e foram escolhidos apenas os termos significativos desta análise para dar prosseguimento à análise estatística. Na Tabela 4.2.3 é apresentada a Análise de Regressão, cujo cálculo dos Coeficientes de Regressão indicam os parâmetros de maior influência.

Tabela 4.2.3 – Coeficientes de Regressão para Porcentagem de Remoção do corante CI Basic Yellow 28.

Componentes	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t(25)	p-valor	Limite de Confiança -95%	Limite de Confiança +95%
Intercepto	98,47	0,447	220,4	0,000000	97,55	99,39
Temperatura	-0,46	0,250	-1,8	0,077976	-0,97	0,06
%FO	1,88	0,250	7,5	0,000000	1,37	2,40
[Corante]	-0,55	0,250	-2,2	0,038204	-1,06	-0,03
[SDS]	1,65	0,250	6,6	0,000001	1,13	2,16
KCl	0,03	0,218	0,1	0,886530	-0,42	0,48
Temp. x Temp.	-2,49	0,512	-4,9	0,000052	-3,55	-1,44
Temp. x %FO	0,23	0,250	0,9	0,362725	-0,28	0,75
Temp. x [Corante]	-0,09	0,250	-0,3	0,735527	-0,60	0,43
Temp. x [SDS]	-0,32	0,250	-1,3	0,218439	-0,83	0,20
Temp. x KCl	-0,06	0,250	-0,3	0,797760	-0,58	0,45
%FO x [Corante]	0,07	0,250	0,3	0,795851	-0,45	0,58
%FO x [SDS]	-0,55	0,250	-2,2	0,036420	-1,07	-0,04
%FO x KCl	-0,00	0,250	-0,0	0,999012	-0,51	0,51
[Corante] x [SDS]	-0,46	0,250	-1,9	0,075722	-0,98	0,05
[Corante] x KCl	0,14	0,250	0,6	0,586003	-0,38	0,65
[SDS] x KCl	-0,07	0,250	-0,3	0,771164	-0,59	0,44

Pode-se verificar que a 5% de significância ($p < 0,05$) foram significativos os termos lineares para a porcentagem de Fase Orgânica (%FO), a concentração de corante e a concentração de SDS e ainda, o termo quadrático para a temperatura e o termo de interação entre %FO e concentração de SDS. Já a 10% de significância, foram também significativos: o termo linear para a temperatura e o termo para a interação entre a concentração de corante e a concentração de SDS. O termo quadrático da temperatura se mostrou estatisticamente significativo, no entanto, este parâmetro não tem significado físico no processo. Desta forma, este termo não será utilizado na construção do modelo matemático-estatístico.

Obtém-se então a equação do parâmetro de resposta, no caso a Porcentagem de Remoção de Corante, em função dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos e suas respectivas variáveis codificadas. Estas variáveis representam os parâmetros do sistema, tendo seu valor variando de 0 (para o parâmetro no nível inferior do planejamento fatorial) a 1 (para o parâmetro no nível superior do planejamento fatorial), sendo que valores intermediários são obtidos através de simples regra de três. A equação obtida para a remoção do corante CI Basic Yellow 28 a 5% de significância pode ser representada por:

$$\begin{aligned} \% \text{ remoção} = & 98,47 + 1,88 \text{ \%FO} - 0,55[\text{Corante}] + 1,65[\text{SDS}] - \\ & - 0,55 \text{ \%FO} \times [\text{SDS}] - 0,46[\text{Corante}] \times [\text{SDS}] \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

Coeficiente de Determinação, $R^2 = 85\%$

O coeficiente de determinação representa a proporção da variação explicada pelo modelo em relação à variação total das respostas. Então, quanto mais este valor se aproxima de 100%, melhor o modelo representa o processo.

Também foi realizada a Análise de Variância (ANOVA), apresentada na Tabela 4.2.4, que também apontou como significativos os mesmos termos da regressão.

Tabela 4.2.4 –Análise de Variância para a Porcentagem de Remoção do corante CI Basic Yellow 28.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-valor
Temperatura	6,74	1	6,74	3,378	0,077976
%FO	113,59	1	113,59	56,903	0,000000
[Corante]	9,56	1	9,56	4,789	0,038204
[SDS]	86,82	1	86,82	43,494	0,000001
KCI	0,04	1	0,04	0,021	0,886530
Temp. x Temp.	47,34	1	47,34	23,713	0,000052
Temp. x %FO	1,72	1	1,72	0,860	0,362725
Temp. x [Corante]	0,23	1	0,23	0,117	0,735527
Temp. x [SDS]	3,18	1	3,18	1,594	0,218439
Temp. x KCI	0,13	1	0,13	0,067	0,797760
%FO x [Corante]	0,14	1	0,14	0,068	0,795851
%FO x [SDS]	9,76	1	9,76	4,888	0,036420
%FO x KCI	0,00	1	0,00	0,000	0,999012
[Corante] x [SDS]	6,85	1	6,85	3,434	0,075722
[Corante] x KCI	0,61	1	0,61	0,304	0,586003
[SDS] x KCI	0,17	1	0,17	0,086	0,771164
Resíduo	49,91	25	2,00		
Total	336,79	41			

Ainda analisando a regressão, o teste F se mostrou significativo e a Figura 4.2.1 indica que os resíduos têm uma distribuição aproximadamente normal, sendo o método mais adequado para descrever este tipo de dados o Método da Superfície de Resposta. Os parâmetros não significativos foram eliminados do modelo e incorporados ao Resíduo.

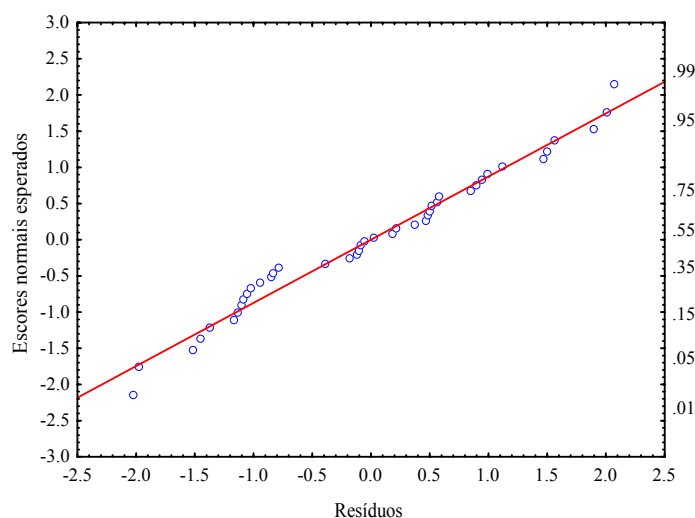


Figura 4.2.1 – Escores normais para os resíduos dos experimentos de porcentagem de remoção do corante CI Basic Yellow 28.

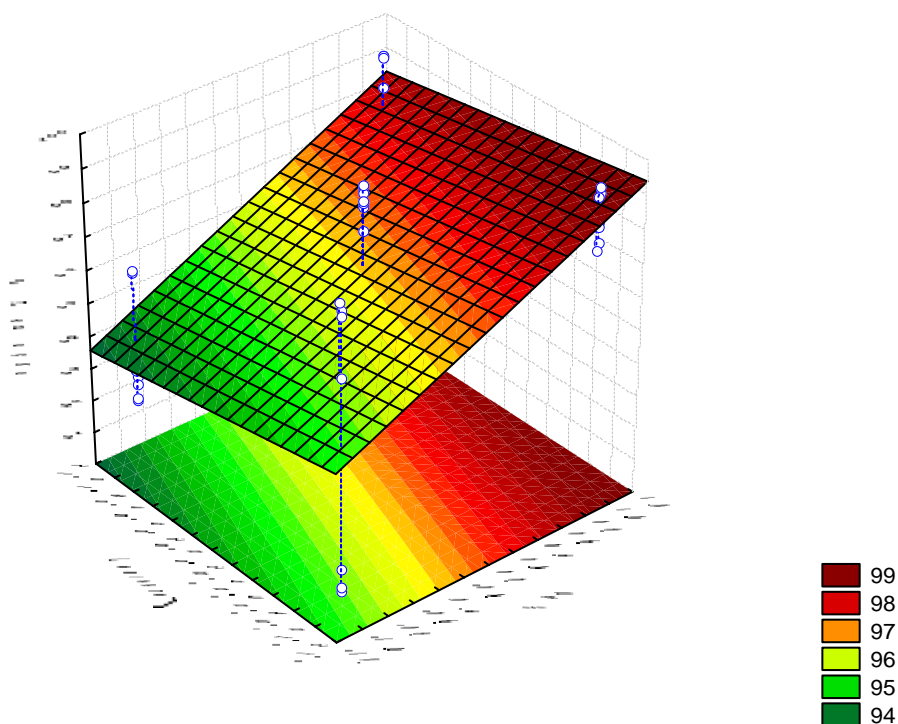


Figura 4.2.2 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção de corante CI Basic Yellow 28 em função da concentração de corante e da porcentagem de fase orgânica.

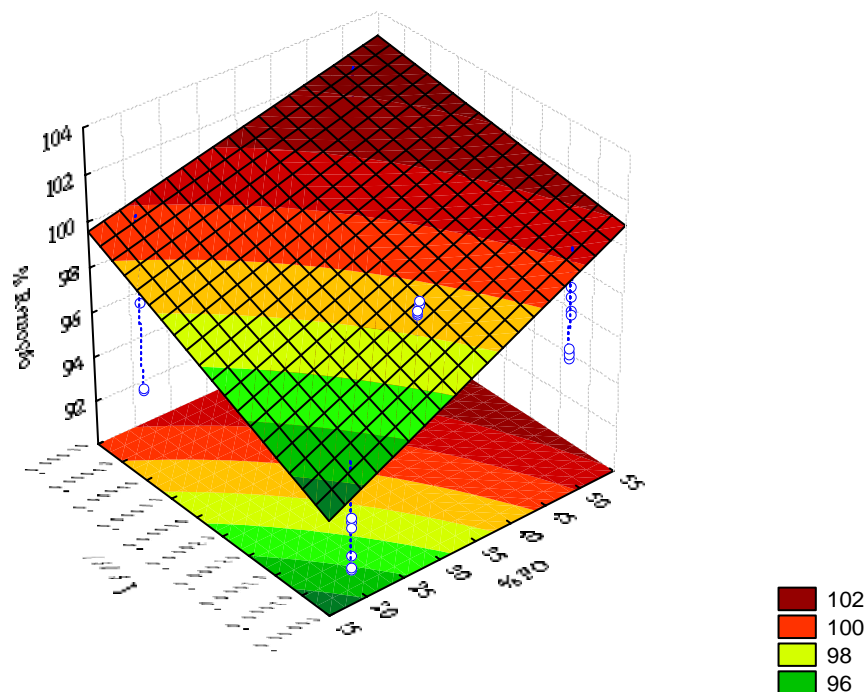


Figura 4.2.3 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção de corante CI Basic Yellow 28 em função da concentração de SDS e da porcentagem de fase orgânica.

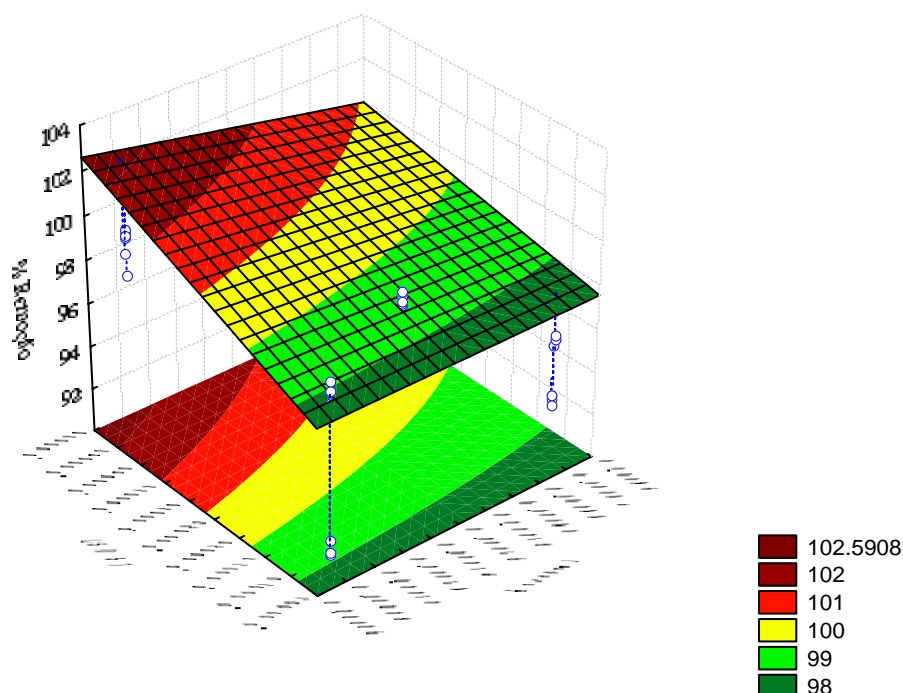


Figura 4.2.4 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção de corante CI Basic Yellow 28 em função da concentração de corante e da concentração de SDS.

A análise das Superfícies de Resposta, apresentadas nas Figuras 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4, juntamente com a ANOVA, permitem definir as condições do processo que maximizam a porcentagem de remoção. Pela ANOVA, os fatores que influenciam a porcentagem de remoção, ao nível de 5% de significância, são a porcentagem de fase orgânica, a concentração de corante e a concentração de SDS. Ainda pela ANOVA, a temperatura e o efeito do KCl não influenciam diretamente a porcentagem de remoção ao nível de 5% de significância. Pela Figura 4.2.2 pode-se observar que a porcentagem de remoção é maior no nível mais alto de porcentagem de fase orgânica para qualquer nível de concentração de corante, apresentando um leve aumento no nível mais baixo desta concentração. Já pela Figura 4.2.3, a remoção é maior no nível mais alto de porcentagem de fase orgânica e no mais alto de concentração de SDS. E pela Figura 4.2.4, a remoção é maior no nível mais baixo de concentração de corante e no mais alto de concentração de SDS.

Para os fatores não significativos, temperatura e efeito do KCl, foram comparadas as médias de porcentagem de remoção obtidas para a escolha do melhor nível. Estes valores se encontram na Tabela 4.2.5.

Tabela 4.2.5 – Dados comparativos das médias de Porcentagem de Remoção para os efeitos não significativos – temperatura e efeito de sal – para o corante CI Basic Yellow 28.

Fator	Nível	Valor	% de Remoção
Temperatura	-1	30°C	96,44
	0	40°C	98,47
	1	50°C	98,47
Efeito de Sal	-1	Ausência	96,54
	1	Presença	96,60

A partir da observação da Tabela 4.2.5, as condições mais adequadas são: temperatura no nível médio e ausência de sal.

Portanto, a melhor remoção é alcançada quando são utilizadas as seguintes condições: 50% de fase orgânica (v/v), concentração de SDS de $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, concentração de corante de $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, temperatura de 40°C e ausência de KCl.

4.3 Resultados obtidos para o corante CI Basic Blue 41

Para o corante CI Basic Blue 41 procedeu-se a análise da mesma forma que para o corante CI Basic Yellow 28. Assim, os resultados obtidos para os experimentos do Planejamento Fatorial Completo e para os experimentos no Ponto Central são mostrados nas Tabelas 4.3.1 e 4.3.2.

Tabela 4.3.1 – Resultados obtidos para os experimentos do Planejamento Fatorial Completo para o corante CI Basic Blue 41.

Grupo	Sorteio	Corrida	T (°C)	% FO	[corante]	[SDS]	KCl	% Remoção
a	4	1	-1	-1	-1	-1	-1	94,14
	5	2	-1	-1	-1	-1	1	94,50
	1	3	-1	-1	-1	1	-1	99,06
	3	4	-1	-1	-1	1	1	97,94
	2	5	-1	-1	1	-1	-1	93,85
	6	6	-1	-1	1	-1	1	93,59
	7	7	-1	-1	1	1	-1	97,90
	8	8	-1	-1	1	1	1	98,06
b	2	9	-1	1	-1	-1	-1	99,28
	6	10	-1	1	-1	-1	1	99,33
	7	11	-1	1	-1	1	-1	99,60
	4	12	-1	1	-1	1	1	99,51
	3	13	-1	1	1	-1	-1	94,99
	1	14	-1	1	1	-1	1	94,72
	8	15	-1	1	1	1	-1	99,76
	5	16	-1	1	1	1	1	99,72
c	8	17	1	-1	-1	-1	-1	87,02
	7	18	1	-1	-1	-1	1	99,46
	5	19	1	-1	-1	1	-1	99,28
	3	20	1	-1	-1	1	1	99,73
	4	21	1	-1	1	-1	-1	97,84
	6	22	1	-1	1	-1	1	90,44
	2	23	1	-1	1	1	-1	99,25
	1	24	1	-1	1	1	1	99,27
d	7	25	1	1	-1	-1	-1	99,37
	6	26	1	1	-1	-1	1	99,33
	8	27	1	1	-1	1	-1	99,55
	1	28	1	1	-1	1	1	99,69
	4	29	1	1	1	-1	-1	95,09
	2	30	1	1	1	-1	1	95,20
	5	31	1	1	1	1	-1	99,64
	3	32	1	1	1	1	1	99,60

Tabela 4.3.2 – Resultados obtidos para os experimentos no Ponto Central para o corante CI Basic Blue 41.

Grupo	Sorteio	Corrida	T(°C)	%FO	[corante]	[SDS]	KCl	% Remoção
PC	7	1	0	0	0	0	-1	99,46
	4	2	0	0	0	0	1	99,73
	5	3	0	0	0	0	-1	99,55
	8	4	0	0	0	0	1	99,71
	10	5	0	0	0	0	-1	99,49
	1	6	0	0	0	0	1	99,66
	9	7	0	0	0	0	-1	99,71
	3	8	0	0	0	0	1	99,66
	6	9	0	0	0	0	-1	99,55
	2	10	0	0	0	0	1	99,64

A partir destes resultados foi possível obter os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 4.3.3.

Tabela 4.3.3 – Coeficientes de Regressão para Porcentagem de Remoção do corante CI Basic Blue 41.

Componentes	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t(25)	p-valor	Limite de Confiança -95%	Limite de Confiança +95%
Intercepto	99,616	0,6450	154,44	0,000000	98,288	100,94
Temperatura	0,119	0,3606	0,33	0,744001	-0,624	0,86
%FO	1,033	0,3606	2,86	0,008344	0,290	1,78
[Corante]	-0,558	0,3606	-1,55	0,134014	-1,301	0,18
[SDS]	1,857	0,3606	5,15	0,000025	1,114	2,60
KCl	0,122	0,3147	0,39	0,702349	-0,527	0,77
Temp. x Temp.	-2,250	0,7390	-3,04	0,005419	-3,772	-0,73
Temp. x %FO	-0,084	0,3606	-0,23	0,817557	-0,827	0,66
Temp. x [Corante]	0,115	0,3606	0,32	0,753077	-0,628	0,86
Temp. x [SDS]	0,160	0,3606	0,44	0,661671	-0,583	0,90
Temp. x KCl	0,215	0,3606	0,60	0,555789	-0,527	0,96
%FO x [Corante]	-0,500	0,3606	-1,39	0,177525	-1,243	0,24
%FO x [SDS]	-0,622	0,3606	-1,72	0,097092	-1,364	0,12
%FO x KCl	-0,151	0,3606	-0,42	0,679084	-0,894	0,59
[Corante] x [SDS]	0,486	0,3606	1,35	0,189854	-0,257	1,23
[Corante] x KCl	-0,622	0,3606	-1,73	0,096774	-1,365	0,12
[SDS] x KCl	-0,172	0,3606	-0,48	0,637132	-0,915	0,57

Pela Tabela 4.3.3 pode-se verificar que foram significativos, a 5% de significância ($p < 0,05$), os termos lineares para a porcentagem de fase orgânica, concentração de SDS e o termo quadrático para a temperatura. Já para 10% de

significância foram significativos os termos para a interação entre a porcentagem de fase orgânica e a concentração de SDS e a interação entre a concentração de corante e o efeito do KCl.

Então, foi obtida a equação da Porcentagem de Remoção em função dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos (a 5% de significância), que é representada por:

$$\% \text{ _ remoção} = 99,16 + 1,03 \text{ _ \%FO} + 1,87[\text{SDS}] - 0,622 \text{ _ \%FO} \times [\text{SDS}] - 0,622[\text{Corante}] \times \text{KCl} \quad (4.3.1)$$

Coeficiente de Determinação = 70%

Além disso, também foi realizada a ANOVA, que se apresenta na Tabela 4.3.4.

Tabela 4.3.4 – Análise de Variância para a Porcentagem de Remoção do corante CI Basic Blue 41.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-valor
Temperatura	0,45	1	0,45	0,109	0,744001
%FO	34,13	1	34,13	8,204	0,008344
[Corante]	9,98	1	9,98	2,399	0,134014
[SDS]	110,30	1	110,30	26,511	0,000025
KCl	0,62	1	0,62	0,149	0,702349
Temp. x Temp.	38,57	1	38,57	9,271	0,005419
Temp. x %FO	0,23	1	0,23	0,054	0,817557
Temp. x [Corante]	0,42	1	0,42	0,101	0,753077
Temp. x [SDS]	0,82	1	0,82	0,196	0,661671
Temp. x KCl	1,48	1	1,48	0,357	0,555789
%FO x [Corante]	8,01	1	8,01	1,925	0,177525
%FO x [SDS]	12,36	1	12,36	2,971	0,097092
%FO x KCl	0,73	1	0,73	0,175	0,679084
[Corante] x [SDS]	7,56	1	7,56	1,816	0,189854
[Corante] x KCl	12,39	1	12,39	2,977	0,096774
[SDS] x KCl	0,95	1	0,95	0,228	0,637132
Resíduo	104,01	25	4,16		
Total	343,02	41			

A análise da ANOVA mostra termos significativos iguais aos da Análise de Regressão e ainda forneceu um coeficiente de determinação (porcentagem de variação explicada) igual a 70%. O teste F se mostrou significativo e a Figura 4.3.1 indica que os

resíduos têm uma distribuição aproximadamente normal, sendo então adequada a análise através do Método de Superfície de Resposta (Figura 4.3.2). Os parâmetros não significativos foram eliminados do modelo e incorporados ao resíduo.

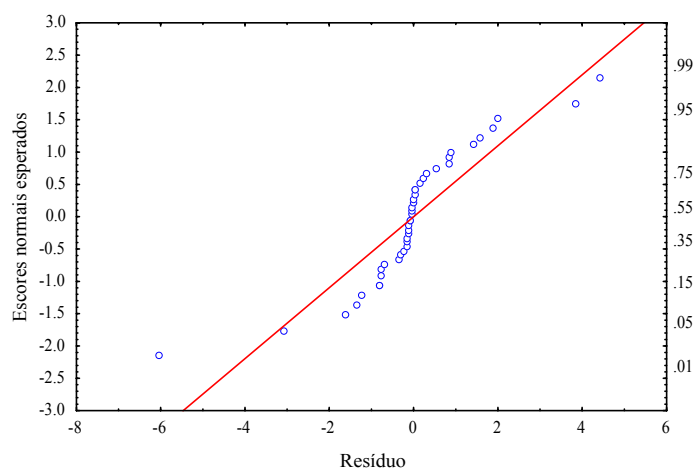


Figura 4.3.1 – Escores normais para os resíduos dos experimentos de porcentagem de remoção do corante CI Basic Blue 41.

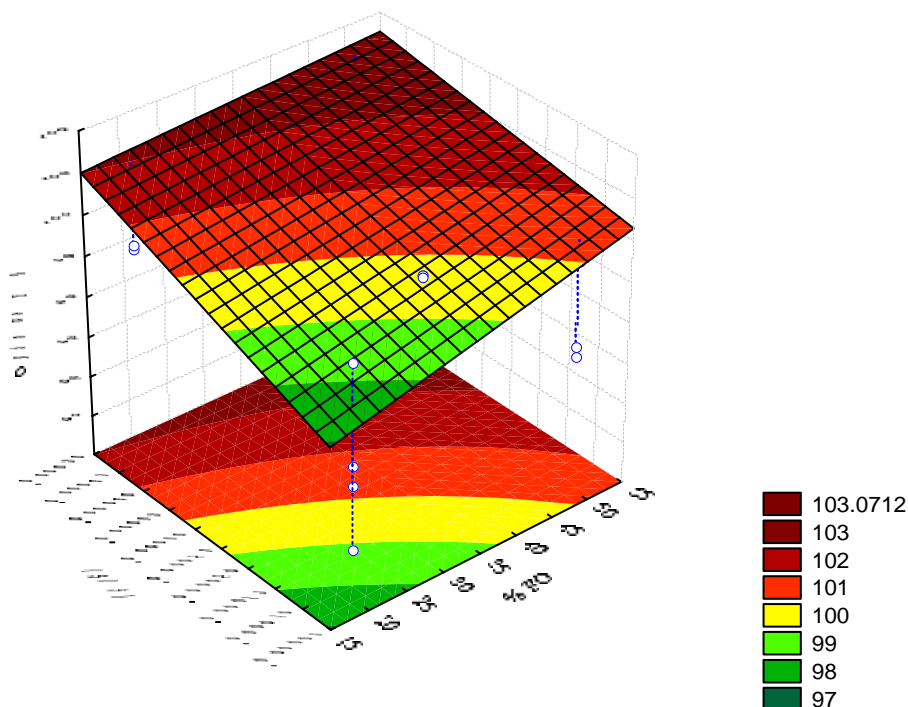


Figura 4.3.2 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção do corante CI Basic Blue 41 em função da concentração de SDS e da porcentagem de fase orgânica.

A superfície de resposta, apresentada na Figura 4.3.2, juntamente com a ANOVA permitem definir as condições que maximizam a porcentagem de remoção. Pela ANOVA, os fatores que influenciam a porcentagem de remoção são a porcentagem de fase orgânica e a concentração de SDS. Ainda pela ANOVA, a temperatura, a concentração de corante e o efeito de sal não influenciam diretamente a remoção. E pela Figura 4.3.2 pode-se observar que mais altas porcentagens de fase orgânica e concentração de SDS maximizam a porcentagem de remoção.

Então, também devem ser escolhidas as condições mais adequadas para os efeitos que não foram estatisticamente significativos (temperatura, concentração de corante e efeito de sal). Para isto, foram comparadas as médias calculadas para cada nível de cada fator. Estes dados se encontram na Tabela 4.3.5.

Tabela 4.3.5 – Dados comparativos das médias de Porcentagem de Remoção para os efeitos não significativos – temperatura, concentração de corante e efeito de sal – para o corante CI Basic Blue 41.

Fator	Nível	Valor	% de Remoção
Temperatura	-1	30°C	97,25
	0	40°C	99,62
	1	50°C	97,49
Concentração de Corante	-1	$0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	97,92
	0	$1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	99,62
	1	$2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	96,81
Efeito de Sal	-1	Ausência	97,23
	1	Presença	97,51

Portanto, a melhor condição é determinada para: 50% de fase orgânica (v/v), concentração de SDS igual a $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, concentração de corante igual a $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, temperatura de 40°C e ausência de KCl.

4.4 Resultados obtidos para o corante CI Basic Red 46

Da mesma forma como foi procedido anteriormente, foram obtidos os resultados, representados pela variável resposta porcentagem de remoção de corante, e realizada a análise estatística. Os resultados são apresentados na Tabela 4.4.1.

Tabela 4.4.1 – Resultados obtidos para os experimentos do Planejamento Fatorial Completo para o corante CI Basic Red 46.

Grupo	Sorteio	Corrida	T (°C)	% FO	[corante]	[SDS]	KCl	% Remoção
a	4	1	-1	-1	-1	-1	-1	90,31
	5	2	-1	-1	-1	-1	1	90,74
	1	3	-1	-1	-1	1	-1	99,15
	3	4	-1	-1	-1	1	1	99,15
	2	5	-1	-1	1	-1	-1	93,00
	6	6	-1	-1	1	-1	1	92,95
	7	7	-1	-1	1	1	-1	94,80
	8	8	-1	-1	1	1	1	94,31
b	2	9	-1	1	-1	-1	-1	97,15
	6	10	-1	1	-1	-1	1	96,96
	7	11	-1	1	-1	1	-1	99,82
	4	12	-1	1	-1	1	1	99,42
	3	13	-1	1	1	-1	-1	92,38
	1	14	-1	1	1	-1	1	96,20
	8	15	-1	1	1	1	-1	99,91
	5	16	-1	1	1	1	1	99,76
c	8	17	1	-1	-1	-1	-1	92,98
	7	18	1	-1	-1	-1	1	93,08
	5	19	1	-1	-1	1	-1	99,15
	3	20	1	-1	-1	1	1	99,03
	4	21	1	-1	1	-1	-1	94,14
	6	22	1	-1	1	-1	1	93,98
	2	23	1	-1	1	1	-1	96,46
	1	24	1	-1	1	1	1	96,47
d	7	25	1	1	-1	-1	-1	97,66
	6	26	1	1	-1	-1	1	97,54
	8	27	1	1	-1	1	-1	99,30
	1	28	1	1	-1	1	1	99,42
	4	29	1	1	1	-1	-1	96,32
	2	30	1	1	1	-1	1	96,58
	5	31	1	1	1	1	-1	99,36
	3	32	1	1	1	1	1	99,16

Tabela 4.4.2 – Resultados obtidos para os experimentos no Ponto Central para o corante CI Basic Red 46.

Grupo	Sorteio	Corrida	T(°C)	%FO	[corante]	[SDS]	KCl	% Remoção
PC	7	1	0	0	0	0	-1	98,33
	4	2	0	0	0	0	1	98,09
	5	3	0	0	0	0	-1	99,32
	8	4	0	0	0	0	1	99,33
	10	5	0	0	0	0	-1	99,50
	1	6	0	0	0	0	1	99,36
	9	7	0	0	0	0	-1	99,00
	3	8	0	0	0	0	1	98,88
	6	9	0	0	0	0	-1	98,18
	2	10	0	0	0	0	1	98,94

Inicialmente fez-se a determinação dos coeficientes de regressão para verificar os parâmetros de maior influência no processo. Esta análise é apresentada na Tabela 4.4.3.

Tabela 4.4.3 – Coeficientes de Regressão para Porcentagem de Remoção do corante CI Basic Red 46.

Componentes	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t(25)	p-valor	Limite de Confiança -95%	Limite de Confiança +95%
Intercepto	98,89	0,397	248,9	0,000000	98,07	99,71
Temperatura	0,46	0,222	2,1	0,050231	-0,00	0,91
%FO	1,48	0,222	6,6	0,000001	1,02	1,93
[Corante]	-0,47	0,222	-2,1	0,043921	-0,93	-0,01
[SDS]	1,96	0,222	8,8	0,000000	1,50	2,42
KCl	0,07	0,194	0,4	0,703892	-0,32	0,47
Temp. x Temp.	-2,44	0,455	-5,4	0,000015	-3,37	-1,50
Temp. x %FO	-0,22	0,222	-1,0	0,324654	-0,68	0,23
Temp. x [Corante]	0,12	0,222	0,5	0,607186	-0,34	0,57
Temp. x [SDS]	-0,33	0,222	-1,5	0,149786	-0,79	0,13
Temp. x KCl	-0,10	0,222	-0,4	0,668432	-0,55	0,36
%FO x [Corante]	-0,00	0,222	-0,0	0,986661	-0,46	0,45
%FO x [SDS]	-0,37	0,222	-1,7	0,104276	-0,83	0,08
%FO x KCl	0,11	0,222	0,5	0,634520	-0,35	0,56
[Corante] x [SDS]	-0,42	0,222	-1,9	0,072210	-0,87	0,04
[Corante] x KCl	0,10	0,222	0,5	0,654376	-0,36	0,56
[SDS] x KCl	-0,17	0,222	-0,7	0,461071	-0,62	0,29

Através dos resultados apresentados na Tabela anterior, percebe-se que somente o parâmetro efeito de sal não foi significativo a 5% de significância ($p < 0,05$). Além

destes parâmetros também foram significativos a 10% de significância, a temperatura e o termo para a interação entre a concentração de corante e a concentração de SDS.

Então, a equação que representa a Porcentagem de Remoção em função dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos, a 5% de significância, é dada por:

$$\% \text{ _remoção} = 98,89 + 0,46\text{Temperatura} + 1,48 \text{ _ \%FO} - 0,47[\text{Corante}] + 1,96[\text{SDS}] - 0,42[\text{Corante}] \times [\text{SDS}] \quad (4.4.1)$$

Coeficiente de Determinação = 87%

Também foi realizada a ANOVA e os resultados são apresentados na Tabela 4.4.4. A partir desta análise detectou-se que foram significativos os mesmos parâmetros identificados pela regressão. O coeficiente de determinação foi de 87% e o teste F mostrou-se significativo e, com a Figura 4.4.1, é possível dizer que os resíduos possuem uma distribuição aproximadamente normal. Sendo assim, o Método de Superfície de Resposta é um método adequado para analisar estes dados, de forma que os parâmetros não significativos foram eliminados do modelo e incorporados ao resíduo.

Tabela 4.4.4 – Análise de Variância para a Porcentagem de Remoção do corante CI Basic Red 46.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-valor
Temperatura	6,68	1	6,68	4,232	0,050231
%FO	69,74	1	69,74	44,190	0,000001
[Corante]	7,11	1	7,11	4,503	0,043921
[SDS]	122,85	1	122,85	77,846	0,000000
KCl	0,23	1	0,23	0,148	0,703892
Temp. x Temp.	45,19	1	45,19	28,637	0,000015
Temp. x %FO	1,59	1	1,59	1,009	0,324654
Temp. x [Corante]	0,43	1	0,43	0,271	0,607186
Temp. x [SDS]	3,48	1	3,48	2,208	0,149786
Temp. x KCl	0,30	1	0,30	0,188	0,668432
%FO x [Corante]	0,00	1	0,00	0,000	0,986661
%FO x [SDS]	4,49	1	4,49	2,842	0,104276
%FO x KCl	0,37	1	0,37	0,232	0,634520
[Corante] x [SDS]	5,56	1	5,56	3,524	0,072210
[Corante] x KCl	0,32	1	0,32	0,205	0,654376
[SDS] x KCl	0,88	1	0,88	0,560	0,461071
Resíduo	39,45	25	1,58		
Total	308,68	41			

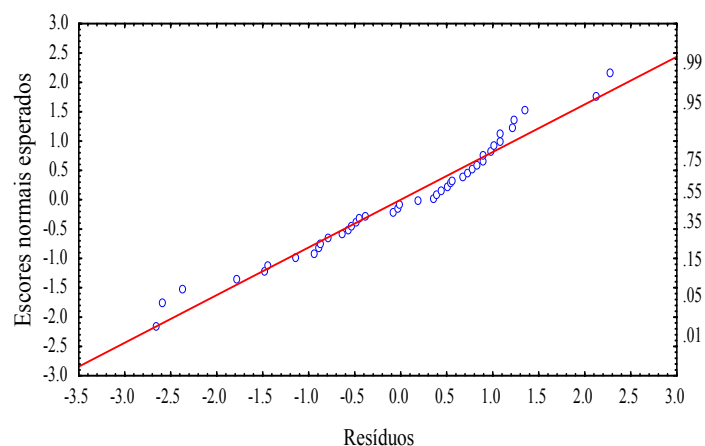


Figura 4.4.1 – Escores normais para os resíduos dos experimentos de porcentagem de remoção do corante CI Basic Red 46.

A seguir são apresentadas as Superfícies de Resposta (Figuras 4.4.2 a 4.4.7).

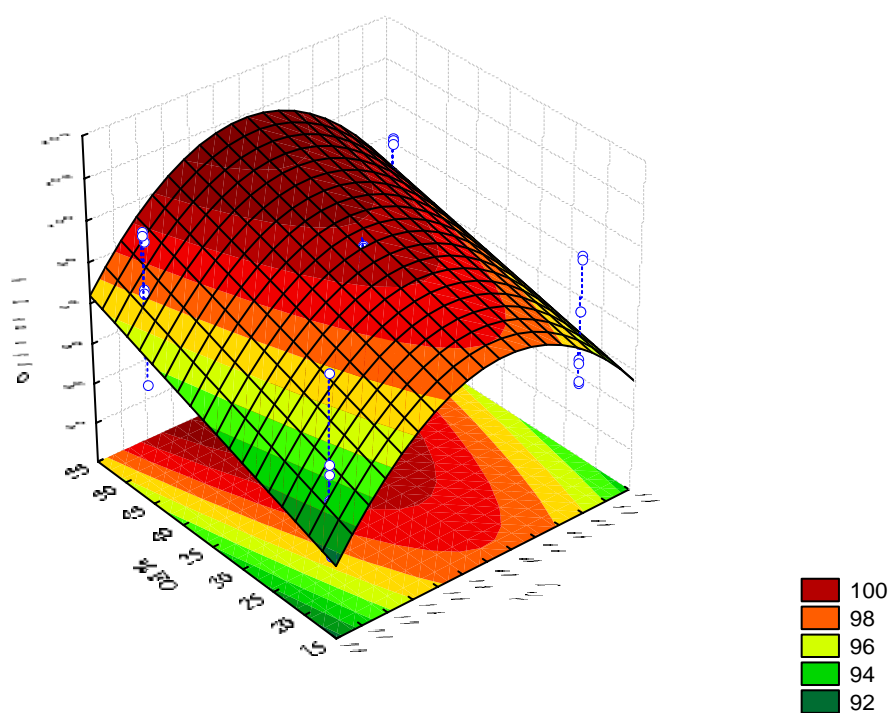


Figura 4.4.2 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção do corante CI Basic Red 46 em função da temperatura e da porcentagem de fase orgânica.

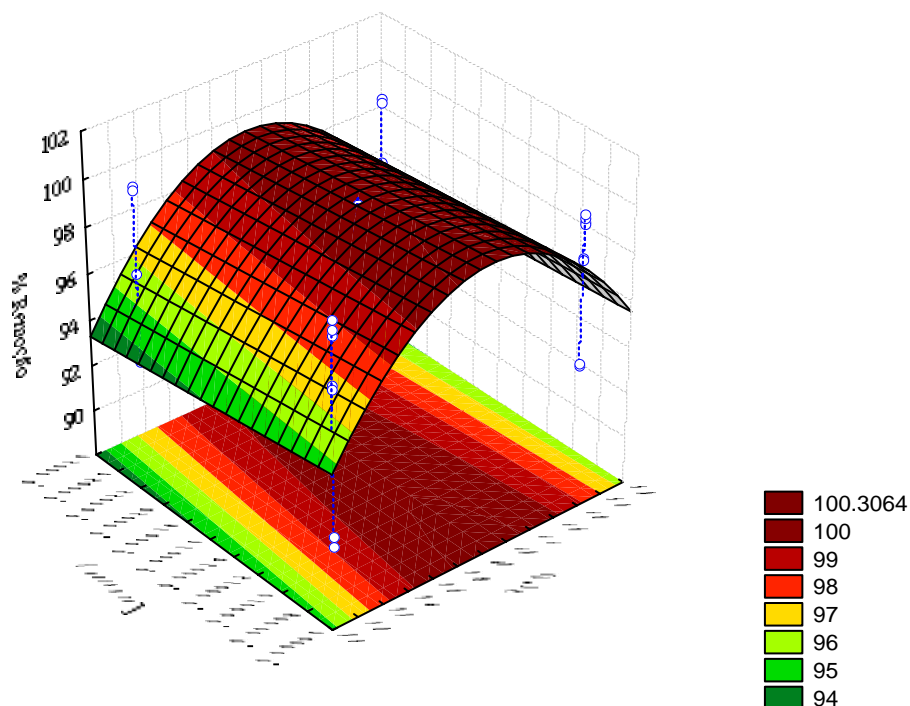


Figura 4.4.3 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção do corante CI Basic Red 46 em função da temperatura e da concentração de corante.

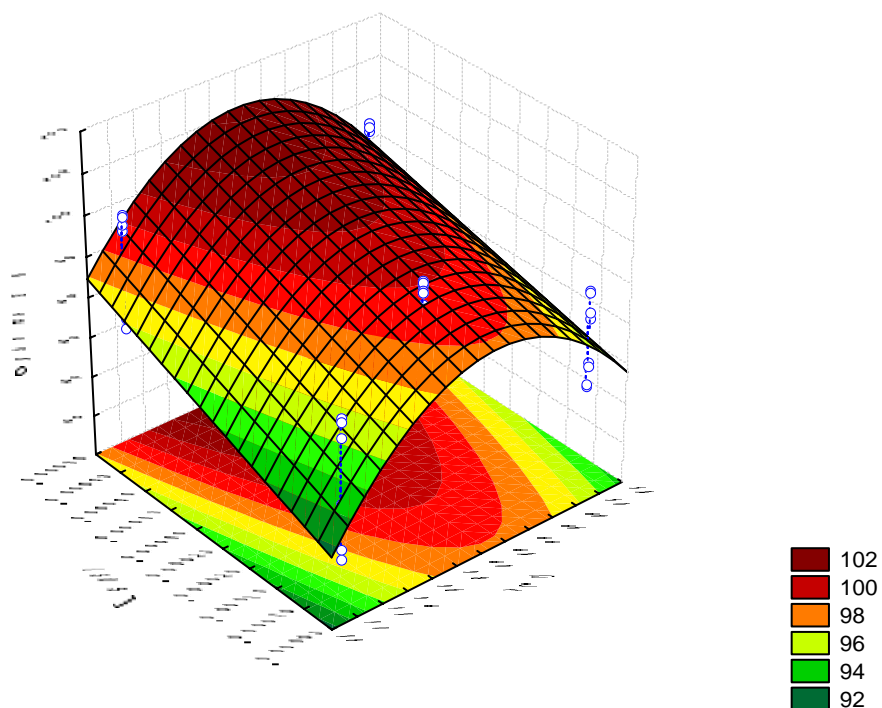


Figura 4.4.4 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção do corante CI Basic Red 46 em função da temperatura e da concentração de SDS.

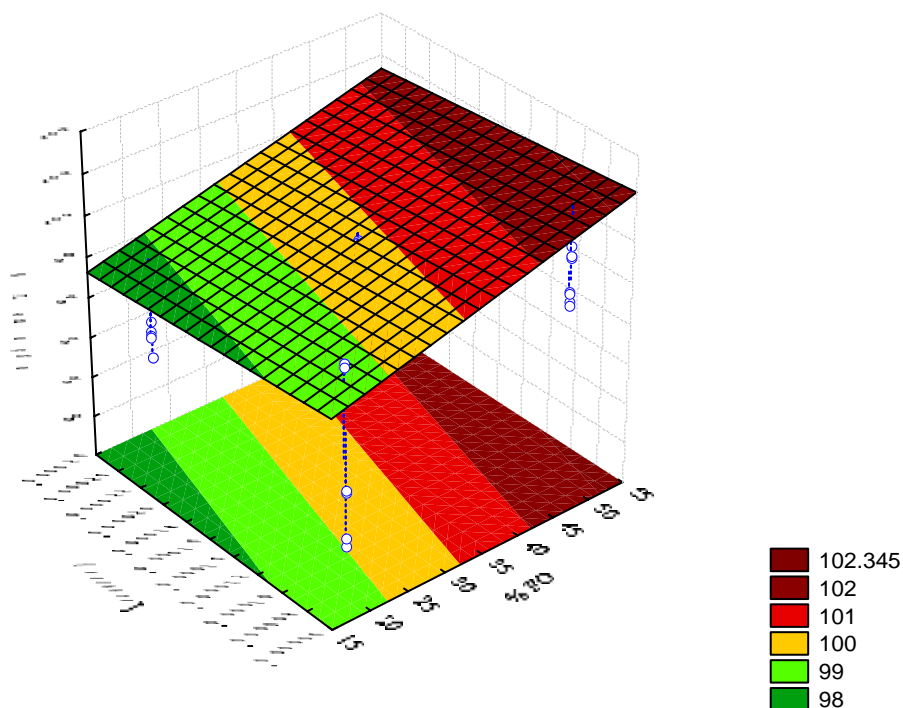


Figura 4.4.5 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção do corante CI Basic Red 46 em função da porcentagem de fase orgânica e da concentração de corante.

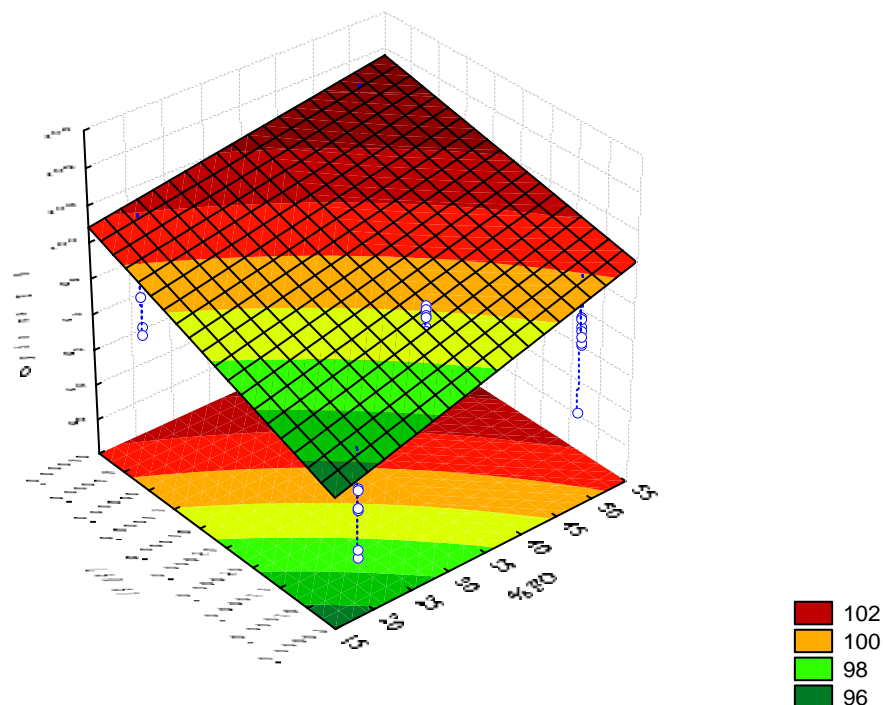


Figura 4.4.6 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção do corante CI Basic Red 46 em função da porcentagem de fase orgânica e da concentração de SDS.

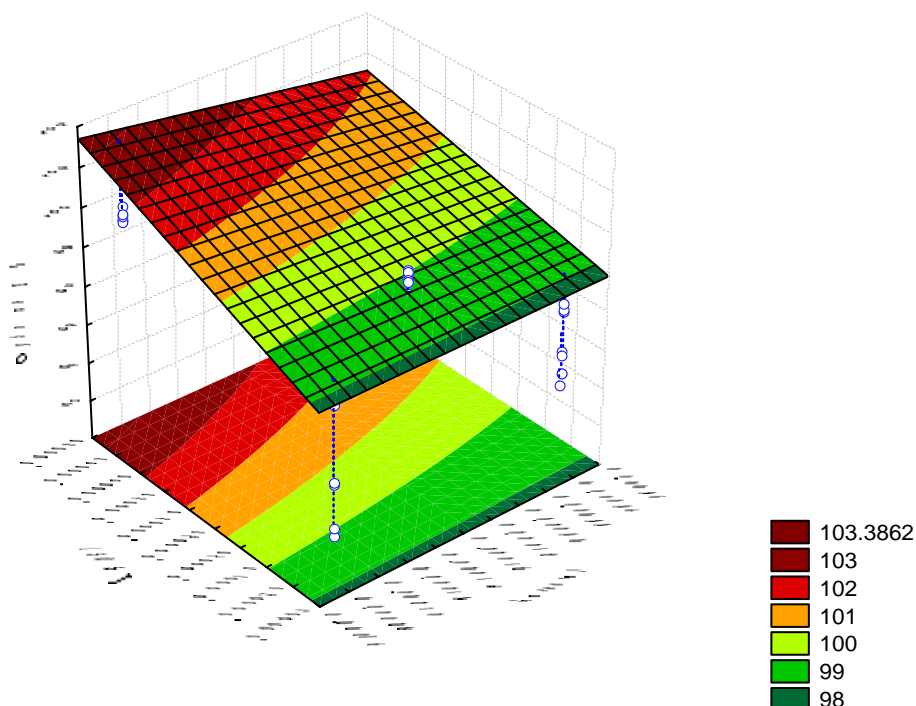


Figura 4.4.7 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a porcentagem de remoção do corante CI Basic Red 46 em função da concentração de corante e da concentração de SDS.

Pela análise das Figuras 4.4.2 a 4.4.4 pode-se observar que a porcentagem de remoção é ótima no nível médio de temperatura e no nível mais alto de porcentagem de fase orgânica para qualquer nível de concentração de corante, apresentando um leve aumento no nível mais baixo da mesma. Observando as Figuras 4.4.5 a 4.4.7, observa-se uma maior porcentagem de remoção no nível mais alto de porcentagem de fase orgânica, no nível mais alto de concentração de SDS e qualquer nível de concentração de corante também, apresentando um leve aumento no seu nível mais baixo.

Também deve ser escolhida a condição mais adequada para o efeito não estatisticamente significativo (efeito de sal). Para isto, foram comparadas as médias calculadas para cada nível de cada fator, que podem ser observadas na Tabela 4.4.5.

Tabela 4.4.5 – Dados comparativos das médias de Porcentagem de Remoção para o efeito não significativo – efeito de sal – para o corante CI Basic Red 46.

Fator	Nível	Valor	% Remoção
Efeito de Sal	-1	Ausência	96,96
	1	Presença	97,11

Portanto, a condição máxima é dada para as seguintes condições: temperatura de 40°C, 50% de fase orgânica (v/v), concentração de SDS de $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, concentração de corante igual a $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e ausência de KCl.

4.5 Análise Geral dos Resultados

A partir dos resultados obtidos nas seções anteriores, pode-se dizer que os fatores de maior influência neste processo foram: a porcentagem de fase orgânica e a concentração de surfactante. Estes dois parâmetros foram de grande importância para todos os corantes estudados. A temperatura também foi um parâmetro que apresentou influência para o corante CI Basic Red 46, já que as condições máximas determinadas pela análise estatística mostram que a temperatura ideal a ser utilizada é a temperatura média, de 40°C.

Como já citado anteriormente, a adição de sal no sistema diminui a CMC e reduz o tamanho das micelas. Apesar disto, o efeito de sal foi o único parâmetro estudado que não mostrou influência alguma sobre o processo. Mas como este efeito também depende da valência do íon do eletrólito, especialmente de contra-íons adicionados, outros sais utilizados poderiam apresentar algum efeito significativo no processo.

A concentração de corante foi um fator significativo apenas para o corante CI Basic Red 46, sendo que os melhores resultados foram obtidos para concentração de corante igual a $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Também foram obtidos bons resultados para remoção do corante CI Basic Blue 41 com concentração de corante igual a $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, mas neste caso, tem-se a influência de outras variáveis, pois estes experimentos correspondem aos ensaios do ponto central.

A concentração de surfactante também se mostrou um fator de grande importância e quanto maior a quantidade de moléculas de SDS, maior a quantidade de micelas formadas. Logo, maior o número de moléculas de corante que é capturado por elas e é transferido da fase aquosa para a fase orgânica.

A influência da porcentagem de fase orgânica no meio também foi significativa e quanto maior o volume da fase orgânica no sistema, maior a transferência das micelas da fase aquosa pra fase orgânica e menor a velocidade de saturação desta fase.

Assim, verificou-se o perfil da porcentagem de remoção com a variação da porcentagem de fase orgânica para cada um dos corantes, como apresentado na Figura 4.5.1. A porcentagem de remoção foi calculada através das Equações do Modelo, obtidas da Análise Estatística (Equações 4.2.1, 4.3.1 e 4.4.1), sendo que os valores de

porcentagem de fase orgânica utilizados foram: 20, 35 e 50%, correspondentes à 0, 0,5 e 1 na variável codificada (utilizada na equação do modelo) e as outras variáveis foram mantidas constantes, como apresentado na Tabela 4.5.1.

Tabela 4.5.1 – Condições utilizadas para o cálculo da Porcentagem de Remoção para os corantes CI Basic Yellow 28, CI Basic Blue 41 e CI Basic Red 46.

Variável	Valor	Nível	Valor da variável codificada
[SDS] (mol/L)	$0,8 \cdot 10^{-4}$	-1	0
[Corante] (mol/L)	$0,8 \cdot 10^{-4}$	-1	0
Temperatura (°C)	40	Ponto Central	0,5
KCl	Ausência	-1	0

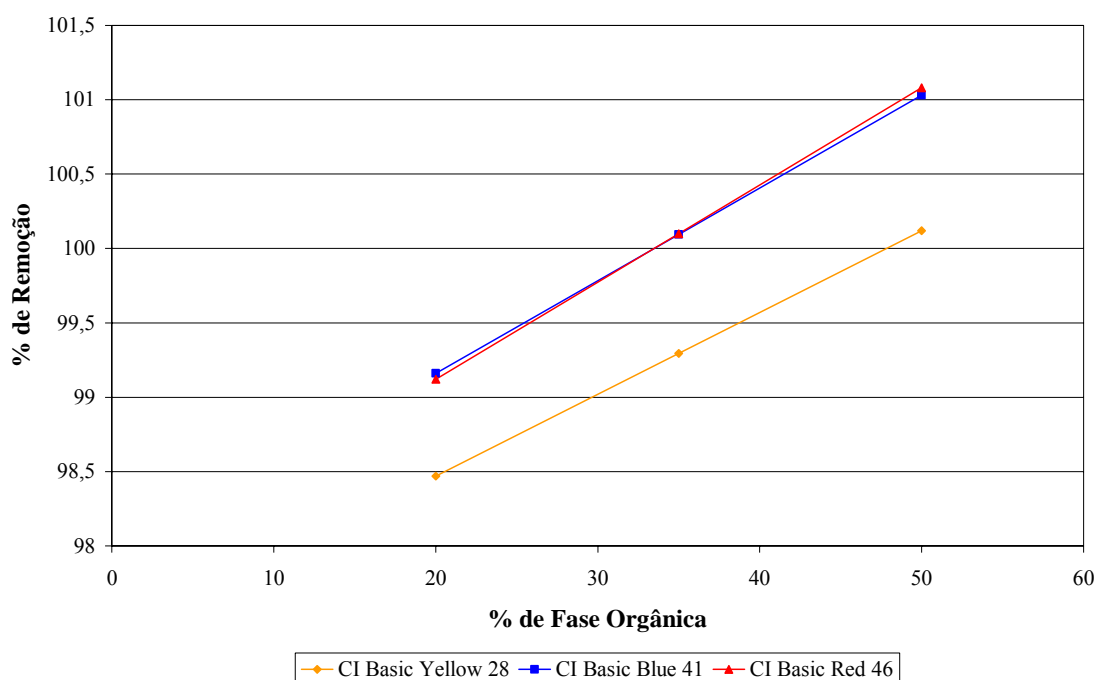


Figura 4.5.1 – Perfis de remoção de corante com relação à variação da porcentagem de fase orgânica.

Observa-se pelo gráfico acima que aumentando a porcentagem de fase orgânica tem-se um aumento proporcional na porcentagem de remoção. São observados valores para remoção superiores a 100%, pois estes são valores calculados pela equação. Além disso, pode-se observar que os três corantes apresentam perfis de remoção semelhantes.

Da mesma forma, foi construído um gráfico variando a concentração de SDS de $0,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L a $4,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L, com ponto central, mantendo as outras condições fixas

e calculando a porcentagem de remoção pelas equações obtidas pela Análise Estatística. As condições utilizadas para os cálculos são apresentadas na Tabela 4.5.2 e o gráfico é apresentado na Figura 4.5.2.

Tabela 4.5.2 – Condições utilizadas para o cálculo da Porcentagem de Remoção para os corantes CI Basic Yellow 28, CI Basic Blue 41 e CI Basic Red 46.

Variável	Valor	Nível	Valor da variável codificada
% de Fase Orgânica	20	-1	0
[Corante] (mol/L)	$0,8 \cdot 10^{-4}$	-1	0
Temperatura (°C)	40	Ponto Central	0,5
KCl	Ausência	-1	0

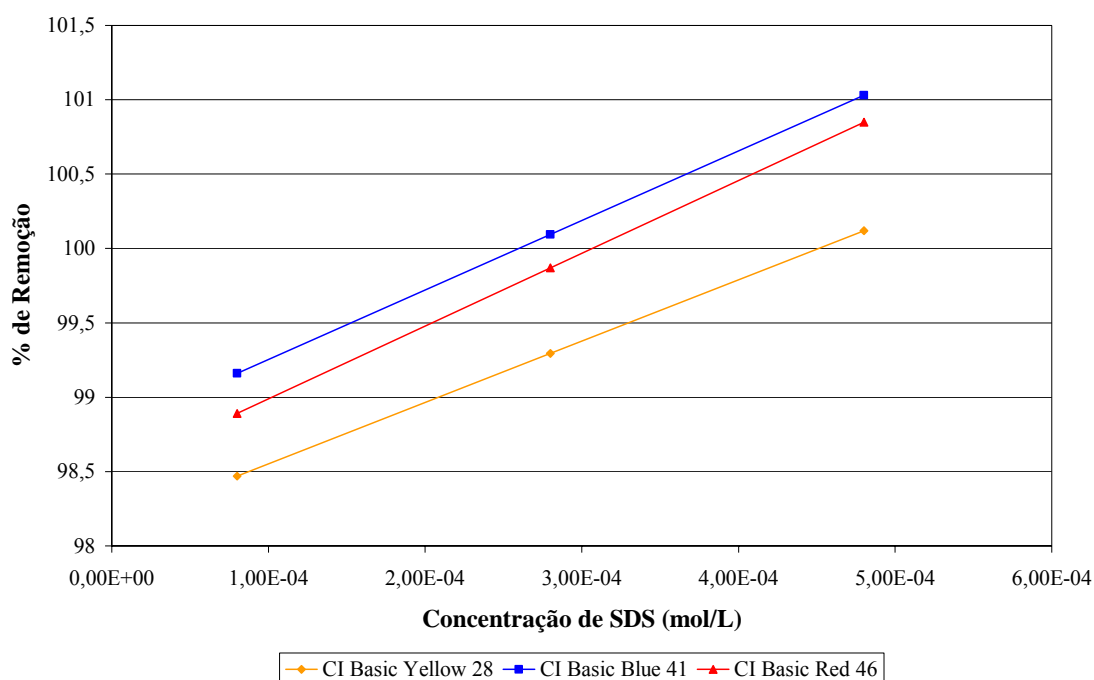


Figura 4.5.2 – Perfis de remoção de corante com relação à variação da concentração de SDS.

Neste caso foi observado um comportamento semelhante à figura anterior, no qual se observa um aumento da porcentagem de remoção dos corantes com o aumento na concentração de SDS. Também foram observados valores de remoção acima de 100%, pois foram dados obtidos a partir das Equações do modelo da Análise Estatística. E os perfis de remoção foram idênticos para os três corantes estudados.

Então, como os três corantes apresentam comportamentos semelhantes com relação à variação de porcentagem de fase orgânica e de concentração de SDS, de forma que este método de remoção pode ser aplicado para uma mistura destes corantes.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O método de remoção de cor de soluções aquosas estudado mostrou ser uma opção, como parte integrante de uma estação de tratamento de efluentes têxteis.

Como esperado, os parâmetros de maior influência no processo foram: a concentração de surfactante e a porcentagem de fase orgânica no sistema. A temperatura também exerceu uma pequena influência, bem como a concentração de corante. O único fator que não apresentou significância foi o efeito do KCl no meio.

Os três corantes apresentam o mesmo comportamento com relação à variação de concentração de SDS e porcentagem de fase orgânica, podendo então este método ser aplicado para remoção de uma mistura destes corantes.

As equações obtidas modelam o processo, para cada corante, levando em consideração apenas os efeitos estatisticamente significativos a 10% de significância. Os coeficientes de determinação obtidos foram: 85, 70 e 87%, para os corantes CI Basic Yellow 28, CI Basic Blue 41 e CI Basic Red 46, respectivamente. Estes valores representam a proporção da variação explicada pelo modelo em relação à variação total das respostas, ou seja, mostra o quanto as equações podem ser consideradas representativas do processo.

O presente trabalho constitui um estudo inicial da aplicação do método de separação de corantes por micela reversa, sendo necessários muitos estudos nesta área para se alcançar um resultado factível de aplicação industrial. Desta forma ficam como sugestões para futuros trabalhos:

- o estudo do método para outros tipos de corante;
- a utilização de outros tipos de surfactantes e misturas deles;
- a utilização de misturas de corantes;
- a utilização de outro componente na fase orgânica, por exemplo hexano;
- a utilização de outros tipos de sais;
- a utilização de efluentes sintéticos e reais para testar a eficácia do método;
- o estudo da recuperação do corante;
- o estudo da recuperação do surfactante;
- o estudo da recuperação da fase orgânica.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química 2005. Citação de referências e documentos eletrônicos. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br>. Acessado em 8 abr.

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção 2005. Citação de referências e documentos eletrônicos. Disponível em: <http://www.abit.org.br>. Acessado em 5 abr.

BARBETTA, P. A. (2001). Estatística Aplicada às Ciências Sociais. 4ª ed. Florianópolis, Editora da UFSC, 283 p.

BES-PIÁ, A., MENDOZA-ROCA, J. A., ALCAINA-MIRANDA, M. I., IBORRA-CLAR, A., IBORRA-CLAR, M. I. (2003). "Combination of physico-chemical treatment and nanofiltration to reuse wastewater of a printing, dyeing and finishing textile industry." Desalination **157**: 73.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. (1978). Statistics for Experimenters. New York, John Wiley & Sons, 653 p.

CAMPANILI, M. (2005). Publicação eletrônica em No Brasil, há déficit em meio à abundância. Ciência e Meio Ambiente, São Paulo, O Estado de S. Paulo. Disponível em: http://www.estadao.com.br/ext/ciencia/agua/aguanobrasil_5.htm. Acesso em 8 abr. 2005.

CERÓN-RIVERA, M., DÁVILA-JIMÉNEZ, M.M., ELIZALDE-GONZÁLEZ, M.P. (2004). "Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes." Chemosphere **55**: 1-10.

CORTEZ, D. V., NATIVIDADE, L. R., HASMANN, F. A., PESSOA JR, A., ROBERTO, I. C. (2002). "Estudo de Sistema Micelar Não-Iônico na Extração de Glicose-6-Fosfato Desidrogenase", São Paulo, Brasil. In: 1º Seminário de Pós-Graduação e 6º Seminário de Iniciação Científica, Lorena, 1: 18.

COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F. (2004). Tecnologia Química - Fluxo de Fluidos, Transferência de Calor e Transferência de Massa. 4ª ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.

DANTAS NETO, A. A., DANTAS, T. N. C., BELTRAME, L. T. C., MOURA, M. C. P. A. (2004). "Use of Microemulsion for Removal of Color and Dyes from Textile Wastewater." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **79** (6): 645-650.

DUARTE, L. J. N., CANSELIER, J. P. (2005). "Extração no ponto nuvem de compostos orgânicos homólogos e isômeros." Química Nova **28**(3): 426-432.

ERDEM, E., ÇÖLGEÇEN, G., DONAT, R. (2004). "The removal of textile dyes by diatomite earth." Journal of Colloid and Interface Science **282**: 314-319.

Estrucplan Consultora S/A 2005. Citação de referências e documentos eletrônicos. Disponível em <http://www.estrucplan.com.ar>. Acessado em 8 abr.

FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos 2004. Citação de referência e documentos eletrônicos. Disponível em: http://www.finep.gov.br/PortalDPP/relatorio_setorial/impressao_relatorio.asp?lst_setor=23. Acessado em 8 abr 2005.

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. (2000). "Corantes Têxteis." Química Nova **23**(1): 71-78.

HAMLEY, I. W. (2000). Introduction to Soft Matter - Polymers, Colloids, Amphiphiles and Liquid Crystals. Chichester, J. Wiley, 342 p.

LEÃO, M. M. D., CARNEIRO, E. V., SCHWABE, W. K., RIBEIRO, E. D. L., TORQUETTI, Z. S. C., SOARES, A. F. S., NETO, M. L. F. (2002). Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de Malhas. Belo Horizonte, SEGRAC Editora e Gráfica, 356 p.

LIN, S. H., CHEN, M.L. (1997). "Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse." Water Research **31**(4): 868-876.

MACHADO, C. J. S. (2003). "Apresentação." Ciência e Cultura. **55** (4): 22-23.

MANIASSO, N. (2001). "Ambientes micelares em Química Analítica." Química Nova **24** (1): 87-93.

MARTIN, M. J., ARTOLA, A., BALAGUER, M. D., RIGOLA, M. (2003). "Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions." Chemical Engineering Journal **94**: 231-239.

MARTINS, G. B. H. (1997). Práticas Limpas para a Redução da Poluição pelos Efluentes Gerados no Beneficiamento Têxtil das Indústrias de Santa Catarina. Departamento de Engenharia de Produção e Sistemas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Dissertação de Mestrado, 113p.

MELO, A. R. (2005). Otimização do Reuso de Água em Lavadores Contínuos da Indústria Têxtil. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Dissertação de Mestrado, 206p.

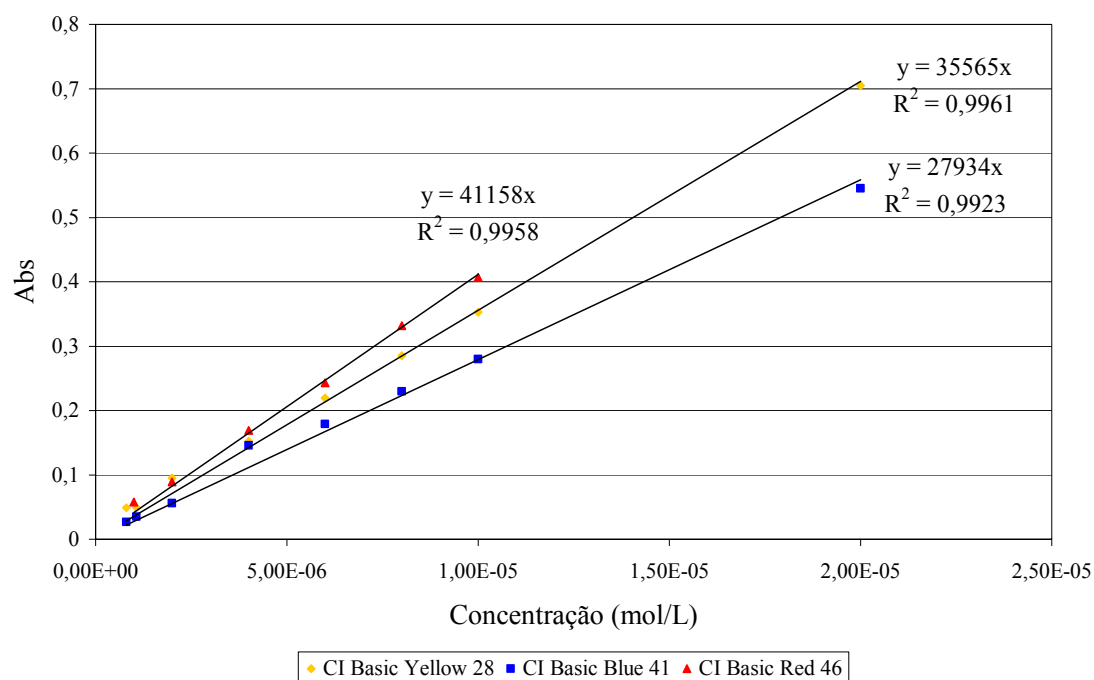
MOULIK, S. P., PAUL, B.K. (1998). "Structure, dynamics and transport properties of microemulsions." Advances in Colloidal and Interface Science **78**: 99-195.

MUTHURAMAN, G., PALANIVELU, K. (2005). "Selective extraction and separation of textile anionic dyes from aqueous solution by tetrabutyl ammonium bromide." Dyes and Pigments **64**: 251-257.

- NITSCHKE, M., PASTORE, G. M. (2002). "Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações." Química Nova **25** (5): 1-13.
- OLIVEIRA, A. G., SCARPA, M. V., CORREA, M. A., CERA, L. F. R., FORMARIZ, T. P. (2004). "Microemulsões: Estrutura e Aplicações como Sistema de Liberação de Fármacos." Química Nova **27** (1): 131-138.
- PANDIT, P., BASU, S. (2002). "Removal of Organic Dyes from Water by Liquid-Liquid Extraction Using Reverse Micelles." Journal of Colloid and Interface Science **245**(1): 208-214.
- PORTO, T. S. (2004). Extração da Pró-toxina Épsilon e de uma Protease a partir de *Clostridium perfringens* em Sistemas de Duas Fases Aquosas utilizando PEG/Citrato. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 87p.
- PUIGJANER, L., ESPUÑA, A., ALMATÓ, M. (2000). "A Software Tool for Helping in Decision-Making About Water Management in Batch Process Industries." Waste Management **20**: 645-649.
- PURKAIT, M. K., DASGUPTA, S. e DE, S. (2004). "Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant." Separation and Purification Technology **37**: 81-92.
- RANGUEL-YAGUI, C. O., PESSOA-Jr, A., BLANKSCHTEIN, D. (2004). "Two-Phase Aqueous Micellar Systems - an Alternative Method for Protein Purification." Brazilian Journal of Chemical Engineering **21**(4): 531-544.
- RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. (2005). Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. 1ª ed. Campinas, Casa do Pão.
- ROULIA, M., VASSILIADIS, A. A. (2005). "Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents." Journal of Colloid and Interface Science **291**(1): 37-44.
- SILVA, M. R. A., OLIVEIRA, M. C., NOGUEIRA, R. F. P. (2004). "Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas." Eclética Química **29** (2): 19-26.

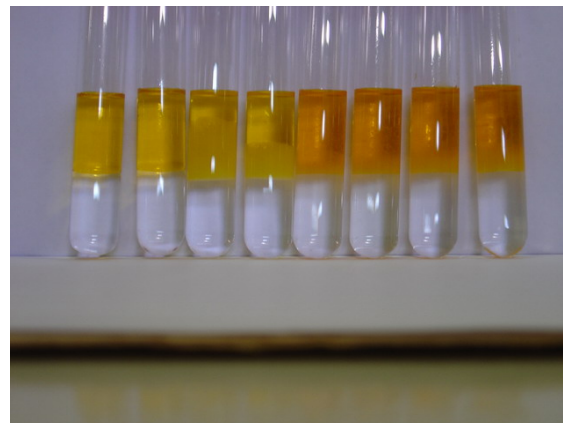
ANEXOS

Anexo I – Curvas de Calibração em Espectrofotômetro Cary Win UV 50 dos Corantes CI Basic Yellow 28, CI Basic Blue 41 e CI Basic Red 46.

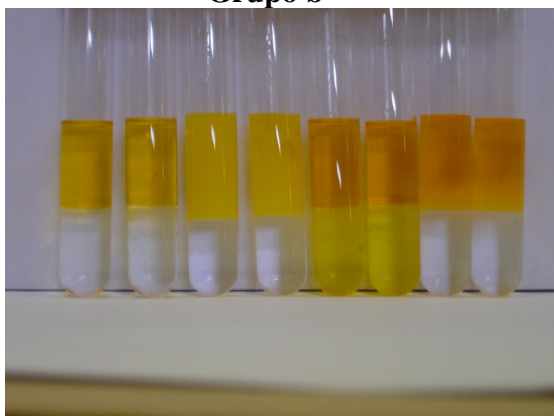


Anexo II – Fotografias dos Ensaios Experimentais dos Grupos do Planejamento Fatorial do Corante CI Basic Yellow 28.

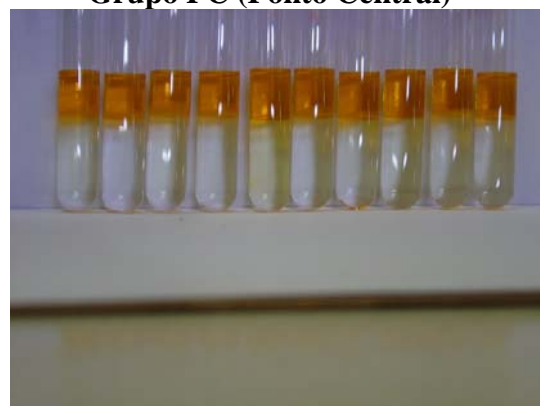
Grupo a



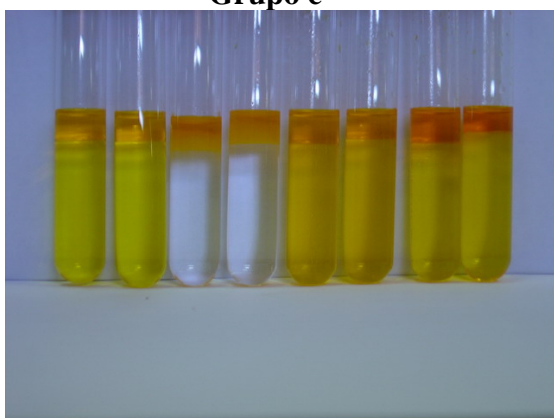
Grupo b



Grupo PC (Ponto Central)



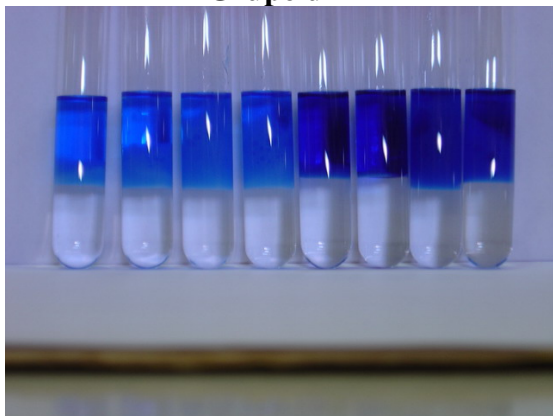
Grupo c



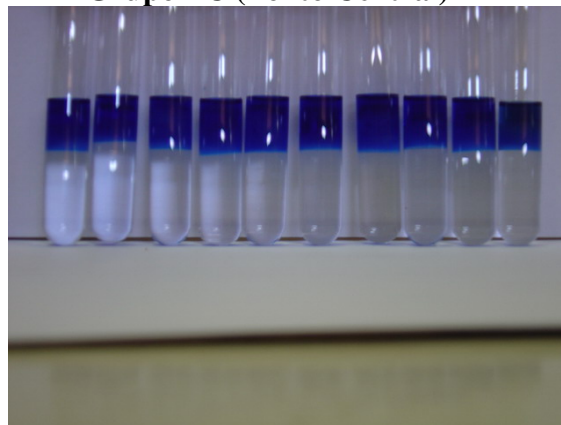
Grupo d

Anexo III – Fotografias dos Ensaio Experimentais dos Grupos d e Ponto Central do Planejamento Fatorial do Corante CI Basic Blue 41.

Grupo d

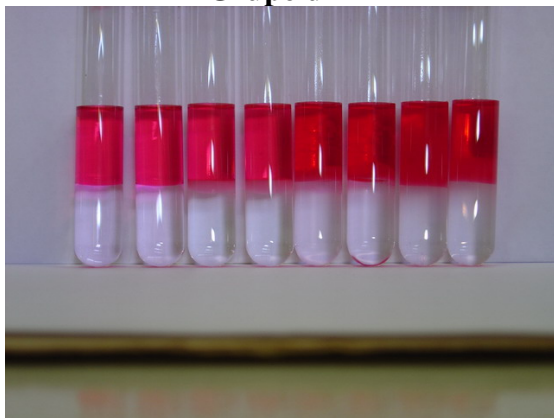


Grupo PC (Ponto Central)



Anexo IV – Fotografias dos Ensaios Experimentais dos Grupos do Planejamento Fatorial do Corante CI Basic Red 46.

Grupo d



Grupo PC (Ponto Central)

